

Vliv povrchových úprav plniv na fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů

Michal Váňa

Bakalářská práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Michal Váňa**

Osobní číslo: **T15055**

Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Vliv povrchových úprav plniv na fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma
2. Provedte povrchovou úpravu vybraných plniv pomocí různých silanů
3. Připravte vzorky a proveďte požadované zkoušky
4. Interpretujte výsledky a formulujte závěry

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Ash, Michael Ash, Irene. **Handbook of Plastics and Rubber Additives, 2013, Vol. 1-2, 2nd Edition**
2. Dick, John S., **Rubber Technology – Compounding and Testing for Performance, 2009, Hanser Publishers, 2.nd Edition**
3. Hewitt, Norman, **Compounding Precipitated Silica in Elastomers, 2007, William Andrew Publishing/Plastics Design Library**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Marek Pöschl

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 25. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem úprav nebo použitím různých typů plniv na fyzikálně mechanické vlastnosti pryže. V teoretické části jsou postupně obecně popsány kaučukové směsi, jejich složení, plniva (silika, saze), vulkanizace a následující metody měření fyzikálně mechanických vlastností i jejich možné změny. V experimentální části jsou prakticky popsány vlivy příměsí na celkové fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů.

Klíčová slova: Kaučuk, pryž, plniva, vulkanizát, fyzikálně mechanické vlastnosti, silika, saze

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the influence of surface treatments or the use of different types of fillers on the physical and mechanical properties of rubber. In the theoretical part, rubber compounds, their composition, fillers (silica, carbon black), vulcanization and the following methods of measurement of physical-mechanical properties and their possible changes are described in general. In the experimental part are practically described effects of admixtures on the overall physical and mechanical properties of vulcanizates.

Keywords: Rubber, Fillers, Vulcanizate, Physical-mechanical properties, Silica, Carbon black

Na úvod bych touto cestou moc rád poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Marku Pöschlovi za jeho odborné rady a vedení při vytváření této práce.

V neposlední řadě také chci poděkovat mé rodině, zejména manželce a dětem za vstřícnost a morální podporu po celou dobu mého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 KAUKYKY	11
1.1 PŘÍRODNÍ KAUKYK	11
1.2 SYNTETICKÉ KAUKYKY	12
2 PŘÍSADY	13
2.1 VULKANIZAČNÍ PŘÍSADY A VULKANIZACE KAUKYKU SÍROU	13
2.2 ANTIDEGRADANTY	15
2.3 ZMĚKČOVADLA	15
2.4 ZVLÁŠTNÍ PŘÍSADY	16
3 PLNIVA	17
3.1 TYPY PLNIV	18
3.2 NEJČASTĚJI POUŽÍVANÁ PLNIVA	18
4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY SMĚSÍ	25
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
5 CÍLE PRÁCE	32
6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ	33
7 TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ, POUŽITÉ METODY A NORMY	36
8 VYHODNOCENÍ	39
ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	50
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52

ÚVOD

Hlavní složkou gumárenských směsí je kaučuk. Z dochovaných nálezů je dokázáno, že byl objeven již před více jak 2000 lety v období Mayů a Aztéků, kdy byl používán pro výrobu nepromokavých tkanin nebo například podešví. Získával se a dosud tomu tak stále je, nařezáváním kmenů stromů kaučukovníků (*Hevea Braziliensis*). Je obsažen v míze těchto stromů společně s vodou, minerálními látkami, proteiny a cukry. Do Evropy byl přivezen někdy na přelomu 15. a 16. století Kryštofem Kolumbem. V novodobé historii byl milníkem pro další vývoj a uplatnění kaučuku letopočet 1839, kdy Charles Goodyear objevil sítování kaučuku pomocí síry. Tento proces byl následně nezávisle objeven v roce 1843 Hancockem, který jej nazval vulkanizace. Využití kaučuku postupně narůstalo až se kaučuk dostal i do automobilového průmyslu, když byla v roce 1906 vyrobena první pneumatika pro automobil. Úplně první pneumatika však byla vyrobena již o několik let dříve, a to v roce 1887 Johnem Dunlopem, který ji vyrobil na tříkolku pro svého syna. O dva roky později vyrobil plášť pro jízdní kolo. V dnešní době jsou kaučukové směsi kromě automobilového průmyslu využívány v široké škále průmyslových aplikací, zdravotnictví i potravinářství.

Již 20 let se zabývám výrobou pneumatik, respektive konstrukcí plášťů. Proto jsem rád, že se mohu v této bakalářské práci zabývat tématem jak a do jaké míry lze ovlivnit výsledné vlastnosti kaučukových směsí a v neposlední řadě i konečného produktu.

Po zesítování (vulkanizaci) kaučukové směsi hovoříme o pryži. Tuto směs získáme, pokud do kaučuku přimícháme vhodné přísady, čímž zásadně ovlivňujeme a hlavně zlepšujeme požadované vlastnosti výsledné kaučukové směsi. Přísady se dávají v určitém poměru na množství kaučuku. Tento poměr se označuje d_{sk} a znamená počet hmotnostních dílů přísady na sto hmotnostních dílů kaučuku. Přidáváme zpravidla několik druhů různých přísad v různých množstvích, které ovlivňují rychlost nebo účinnost vulkanizace a určují vlastnosti konečného vulkanizátu. Celý proces vulkanizace probíhá za určité teploty a tlaku, tlak není pro samotný průběh vytvoření příčných vazeb důležitý, ale eliminujeme tím možnost vzniku nežádoucích nerovností nebo plyných pórů, které zohledňují vzhled a výsledné vlastnosti směsi.

Jak již bylo zmíněno, kaučuková směs je složena z několika přísad. Kromě samotného kaučuku, jsou to vulkanizační přísady, antidegradanty, plniva, změkčovadla a další přísady.

Vše bude podrobněji popsáno v teoretické části. Nejvíce se budeme věnovat jedné z nejvýznamnějších složek kaučukových směsí, a tím jsou plniva.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KAUČUKY

Kaučuk neboli elastomer je polymer s extrémně vysokou a zcela vratnou elastickou deformací, který je schopen síťovací reakce za použití chemických síťovacích činidel. U kaučuku této síťovací reakci říkáme vulkanizace. Základní elastomer určuje použití a vlastnosti kaučukové směsi. Nejdůležitější vlastností kaučuku je teplota skelného přechodu T_g . Kaučukové vulkanizáty musí být použitelné při běžných teplotách, proto se jejich teplota skelného přechodu pohybuje výrazně pod 0°C . Teploty skelného přechodu různých druhů kaučuků můžeme vidět v Tab. 1. [1,2]

Tab. 1. Teploty skelných přechodů kaučuků

druh kaučuku	T_g [$^\circ\text{C}$]
silikonový kaučuk	-120
butadienový kaučuk	-100
butylkaučuk	-80
přírodní a izoprenový	-75
kopolymer (23 % styren)	-60
kopolymer (53 % styren)	-14

Kaučuky jsou většinou nepolární, proto jsou rozpustné v nepolárních látkách (benzín, toluen, benzen) a chlorovaných rozpouštědlech (tetrachlormetan). Vulkanizáty v těchto látkách botnají. Hlavními složkami jsou polymery a kopolymery izoprenu a butadienu, které obsahují v hlavním řetězci dvojnou vazbu, a proto je možná vulkanizace sírou. Některé kaučuky nemají dvojnou vazbu v hlavním řetězci (EPM, EPDM), proto vulkanizovat sírou nelze, síťování probíhá např. organickými peroxidy, oxidy kovů, pryskyřicemi atd. Kaučuky rozdělujeme na přírodní a syntetické. [1,2]

1.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk NR (poly-cis-1,4- izopren) se získává koagulací (srážením) latexového mléka kyselinami, např. mravenčí nebo octová. Vzniklý koagulát se propírá, suší nebo udí, tím získáme technický kaučuk. Složení technického kaučuku je následující, 93 % kaučukové uhlovodíky a 7 % nekaučukové látky (pryskyřice, proteiny, popel, vlhkost). Pryskyřice a proteiny jsou přirozené stabilizátory a antioxidanty obsažené v přírodním kaučuku. Přírodní kaučuk se vyznačuje velmi dobrou zpracovatelností a dá se míchat s téměř všemi druhy syntetických kaučuků. V surové stavu je velmi pevný a má výbornou tažnost. Vulkanizát je

vysoce pevný, má vysokou odrazovou pružnost, strukturní pevnost a soudržnost s kovy a textilem (pogumování textilních a ocelových kordů do pneu). Využití je hlavně v automobilovém průmyslu (výroba pneu), dopravní pásy, dynamicky namáhané pryžové výrobky, gumokovové výrobky a samozřejmě také v potravinářství a zdravotnictví.

Označení přírodních kaučuků je systematické, např. SMR 10 (Standard Malaysian Rubber, číslo udává čistotu-čím nižší, tím čistší). [2,3]

1.2 Syntetické kaučuky

Syntetické kaučuky se vyrábí polymerací. Rozlišují se podle základních složek použitých při polymeraci. Tímto způsobem lze získat materiály se speciálními vlastnostmi. Rozdělují se do mnoha skupin. Ty nejdůležitější si můžeme prohlédnout v Tab. 2. [2,3]

Tab. 2. Vybrané druhy kaučuků

Obecné označení	Obchodní značky	Chemické složení	Hlavní vlastnost
SBR 1500	př. Kralex 1500 z Kralup	Butadien-styrenový kaučuk	náhrada za PK
SBR 1600	-	stejně, ale obsahuje 50 % sazí	stejně
SBR 1700	Kralex 1712	stejně, ale obsahuje 25 % oleje	stejně
SBR 1800	-	stejně, ale obsahuje 50 % sazí a 25 % oleje	stejně
SBR 1900	-	vysoký obsah styrenu	houževnatost
BR	Buna cis 132	butadienový kaučuk	náhrada za PK
CR	Neopren W a G	chloroprenový kaučuk	odolnost oleji a ozonu
NBR různý obsah ACN 18%, 34%, 50%	Polysar Krynac	Butadien-nitrilový kaučuk	olejivzdornost
EPDM	Keltan	etylenpropylenový kaučuk	teplo- (140 °C) a ozonovzdornost
AU EU	Urepan 640	uretanový kaučuk	houževnatost
MVQ	Silastic	silikonový kaučuk	tepluvzdornost 180 °C
FC	Viton, Tecnoflon	fluorový kaučuk	vysoká tepluvzdornost 220 °C

2 PŘÍSADY

Přísady rozdělujeme dle jejich příspěvku pro výsledné vlastnosti směsi.

2.1 Vulkanizační přísady a vulkanizace kaučuku sírou

Vulkanizační přísady jsou látky, které ovlivňují samotný proces vulkanizace.

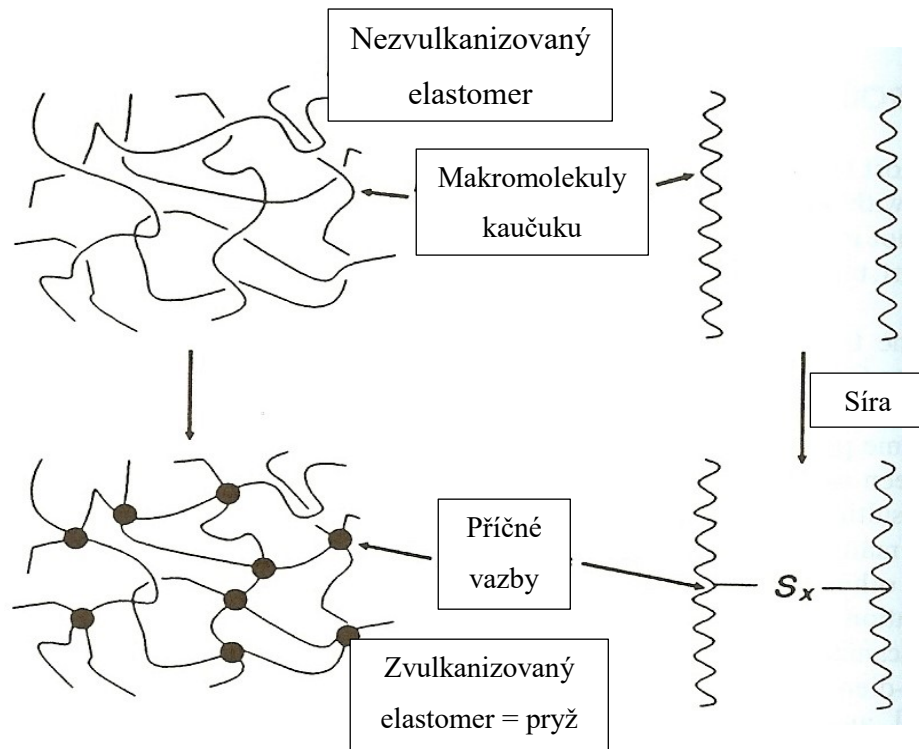
Aktivátory – v procesu vulkanizace podstatně zvyšují účinnost a stabilitu síťování. Nejpoužívanějším aktivátorem pro vulkanizaci sírou je zinková běloba (ZnO). Ten je v kaučuku za přítomnosti dostatečného množství vhodných organických kyselin ve vulkanizačním systému převeden na rozpustnou aktivní formu. Pokud je v systému těchto organických kyselin málo, musí se do směsi přidávat kyselina stearová, která reaguje spolu se ZnO a vzniká aktivní stearan zinečnatý. [3,4,5]

Urychlovače – organické látky, které zvyšují rychlost procesu vulkanizace sírou, zlepšují odolnost stárnutí pryže a snižují aktivační energii (závislost rychlosti vulkanizace na teplotě). Podle rychlosti reakce je dělíme na pomalé, rychlé, velmi rychlé, ultrarychlé a speciální. Mezi nejznámější zástupce patří Vulkacit, Sulfenax nebo Thiotax. [3,4,5]

Vulkanizační činidla – základní složka vulkanizačního systému, pomáhá nám tzv. nastartovat samotný proces vulkanizace. Látka, která má schopnost vytvářet síťovou strukturu mezi řetězci kaučuku. Mezi nejznámější a nejpoužívanější vulkanizační činidla patří síra. Dávkování síry je závislé na použitém urychlovači a plnivu. Dalším zástupcem jsou například organické peroxidy, které se používají pro kaučuky bez dvojných vazeb v hlavním řetězci (EPM, EPDM). [3,4,5]

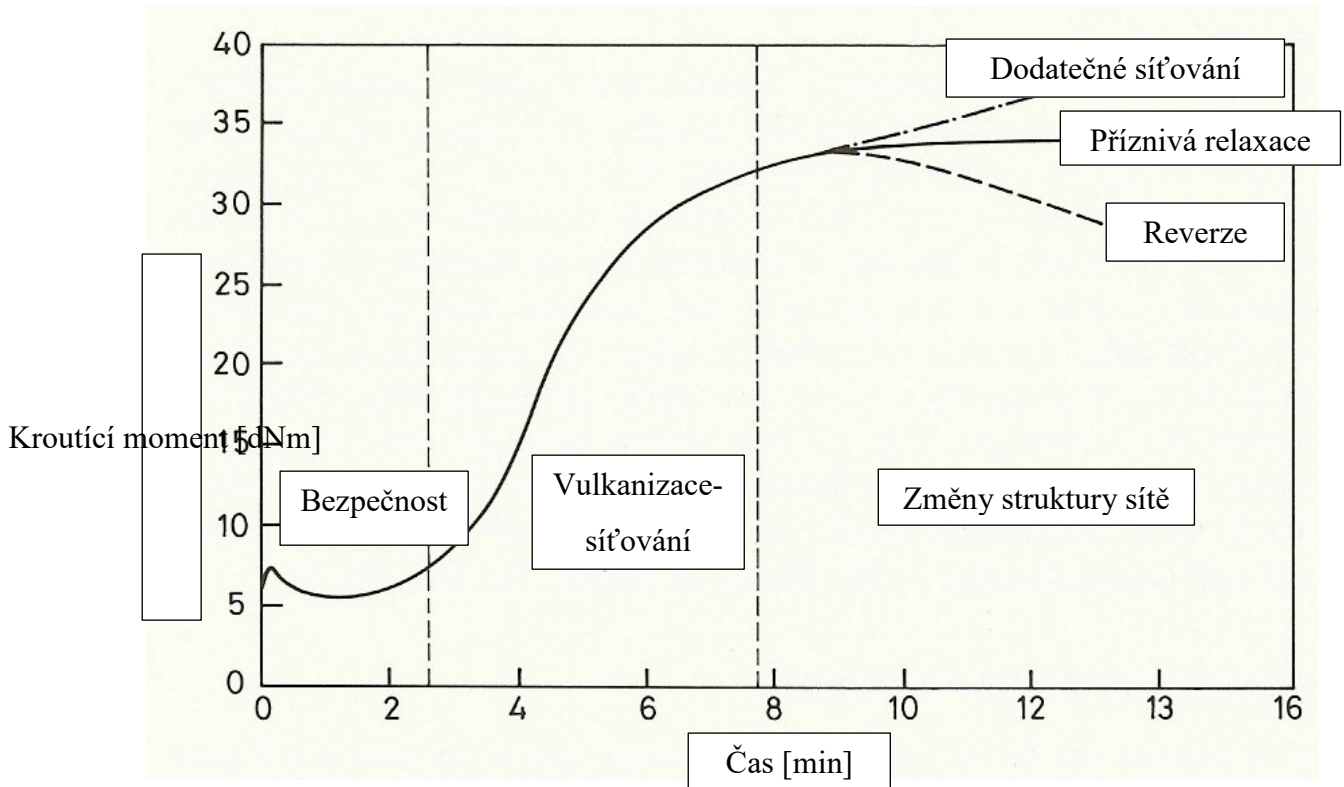
Vulkanizační činidla, urychlovače a aktivátory společně vytváří vulkanizační systém.

Vulkanizace kaučuku sírou – vulkanizace neboli zesíťování je vytváření chemických příčných vazeb mezi jednotlivými makromolekulami za určitých podmínek. Na Obr. 1. níže můžeme vidět schéma chemické reakce vulkanizačního činidla s kaučukem. [3,4,5]



Obr. 1. Chemická reakce síry a kaučuku [1]

Při vulkanizaci dochází ke zvyšování molekulové hmotnosti a k nárůstu viskozity kaučuku, čímž směs ztrácí schopnost toku, má pouze elastické projevy. Přechází z viskoelastické kapaliny na elastickou tuhou látku. V počáteční fázi vulkanizace můžeme měřit hodnoty viskozity (viskozimetr Mooney) a průběh celé vulkanizace sledujeme pomocí vulkametrů na vulkanizační křivce (Obr. 2.). Pomocí vulkanizační křivky vyhodnocujeme schopnost směsi vulkanizovat. [1,2,3]



Obr. 2. Vulkanizační křivka [1]

2.2 Antidegradanty

Antidegradanty jsou látky, které se do směsi přidávají z důvodů ochrany před případnými degradacemi materiálu při dlouhodobém skladování, při účinku kyslíku nebo ozónu.

Stabilizátory – chrání kaučukové směsi proti degradaci při zpracování a skladování.

Antioxidanty – chrání směs před degradačním účinkem kyslíku.

Antiozonanty – zabraňují nežádoucí degradaci směsi účinkem ozónu. [4,5]

2.3 Změkčovadla

Změkčovadla jsou látky s nižší molekulovou hmotností, většinou olejovité destilační zbytky při zpracování ropy nebo uhelných dehtů. Do směsí jsou přidávány z důvodů zlepšování zpracovatelských vlastností. Snižují tvrdost, modul pružnosti a teplotu skelného přechodu kaučuku. V neposlední řadě také snižují cenu směsi, tedy i výsledného produktu. [4,5]

2.4 Zvláštní přísady

Zvláštní přísady se používají pouze do směsí, u kterých požadujeme dosažení specifických vlastností. Mezi zvláštní přísady se řadí například nadouvadla, pigmenty, zhášedla, antistatické prostředky, plastikační činidla, brusný materiál nebo výbušniny. [4,5]

Inhibitory navulkanizace jsou látky, které pomáhají prodlužovat zpracovatelskou bezpečnost bez ovlivnění rychlosti síťování. [4,5]

Retardéry vulkanizace jsou používány u tuhých směsí, které je třeba zpracovávat delší dobu v hnětičích, mezi válci nebo šnekem vytlačovacího stroje. Tímto delším zpracováním dochází k intenzivnímu zahřívání, čímž by mohlo nastat nežádoucí napalování směsi. Retardéry tedy zabraňují napalování. [4,5]

3 PLNIVA

Rozsáhlou oblast přísad pokrývají plniva a vzhledem k tématu bakalářské práce se budeme této skupině věnovat podrobněji. Proto jim věnuji samostatnou kapitolu.

Tvoří jednu z mnoha složek téměř všech kaučukových směsí. Jsou to tuhé práškové látky. Jde o nejpoužívanější přísady, které tvoří 30 – 60 % hmotnosti směsi. Plniva jsou přidávána jednak pro nižší cenu, čímž je docíleno nižších celkových cen směsí, ale i z důvodu dosažení lepších vlastností. Významně mění téměř všechny vlastnosti směsi i vulkanizátu, nejčastěji tvrdost, modul, pevnost a odolnost proti oděru. [3,4]

Výhodou je, že kaučuky jsou schopny pojmout i velké množství plniv. Plniva jsou přidávána pro zvýšení již zmíněných vlastností materiálu. U plněného výrobku nedochází k poruchám tak snadno jako u neplněného. Určujícím ukazatelem, jak moc má být daný materiál plnivem ztužen, je specifický povrch přidávaného plniva. Další fyzikálně-mechanické, reologické, i jiné vlastnosti materiálu plnivo ovlivňuje méně a záleží hlavně na koncentraci a struktuře daného plniva. Plněné vulkanizáty mají obvykle asi desetkrát vyšší hodnoty elasticity a také větší odolnost proti oděru. [3,4]

Plniva naopak způsobují nižší zpracovatelskou bezpečnost a tepelnou kapacitu kaučukových směsí. Jediná nevýhoda plněných kaučukových směsí je vyšší hřetí při mechanickém namáhání z důvodu složitějšího chlazení v hnětičích.

Vlastnosti materiálu jsou závislé na koncentraci plniva. Při nižších koncentracích plniv se chování směsi z pevnostního hlediska blíží směsi bez plniv, ale naopak ani při příliš vysokých koncentracích nedosahují vlastnosti vulkanizátů optimálních výsledků. Ve výsledku to znamená, že pro každou dvojici plnivo-kaučuk existuje optimální poměr, při kterém je docíleno nejlepších vlastností směsi. [5,6]

V pneumatikářském průmyslu jsou koncentrace plniv pro dané aplikace velmi rozdílné, například u běhounových směsí pneumatik se koncentrace sazí pohybuje od 28 % do 32 %, ale pro některá jiná použití může množství plniv dosahovat i více než 50 %. Velké množství vlastností materiálu závisí na koncentraci daného plniva lineárně. Toho se v praxi hojně využívá. Například, když známe maximální možnou hodnotu zpracovatelské viskozity Mooney, tak jsme schopni určit maximální možné plnění kaučuku. Úpravou nebo použitím různých typů plniv docílíme rozdílných vlastností směsi. [5,6]

Pro plniva obecně platí, že pokud požadujeme eliminaci možnosti vzniku nežádoucích trhlin, měly by obsažené částice být o velikosti menší než 10 μm (čím větší částice tím větší koncentrace napětí). [5,6]

3.1 Typy plniv

Plniva se dle svých vlastností a také účinků rozdělují na ztužující, poloztužující a neztužující.

Ztužující plniva – způsobují vyšší pevnost v tahu, strukturní pevnost i odolnost proti oděru (např. jemné saze). Důvodem je interakce mezi matricí a plnivem. Použitím ztužujících plniv je dosaženo lepší zpracovatelnosti. [3,4,5]

Poloztužující plniva – pomáhají také zvyšovat strukturní pevnost a pevnost v tahu, ale snižují odolnost proti oděru (např. hrubé saze). Princip je stejný jako u ztužujících plniv, jejich účinnost je ovšem nižší a zpravidla je způsobena jejich větší velikostí. Výhodou je snadnější zamíchání do kaučukové směsi. [3,4,5]

Neztužující plniva – nezlepšují fyzikálně mechanické vlastnosti směsi, jsou přidávána do směsi většinou pro snížení ceny (např. kaolin a mikromleté vápence). Mohou příznivě ovlivňovat některé vlastnosti jako například plynupropustnost nebo adhezi. [3,4,5]

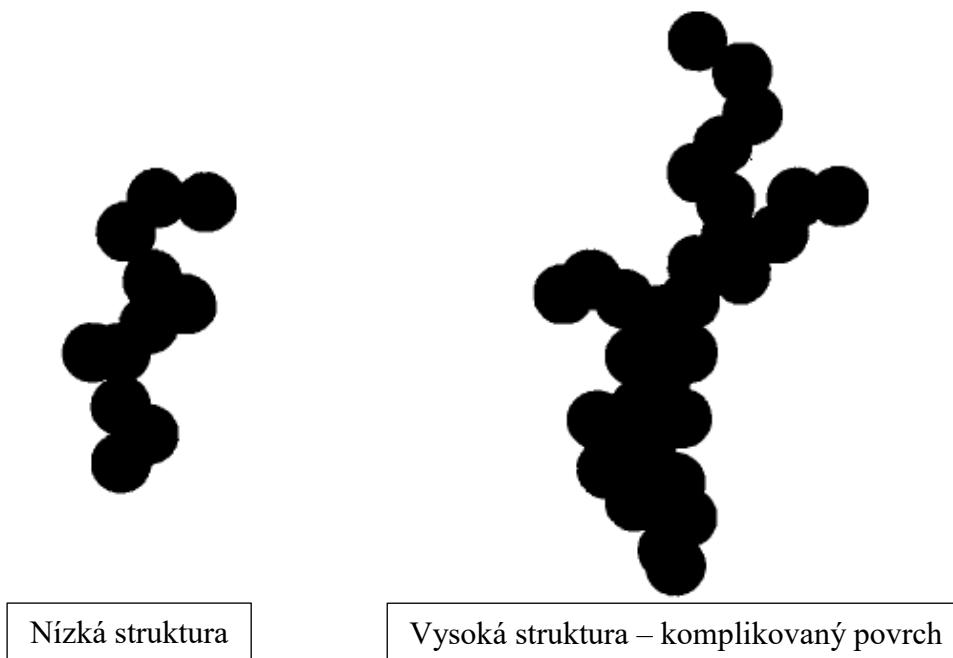
3.2 Nejčastěji používaná plniva

Nejčastěji používanými plnivami jsou saze (např. N 220, N 330), mají schopnost zlepšit u přírodního kaučuku strukturu a je dosaženo vyšší odolnosti vůči opotřebení. V případě SBR nám saze zlepšují všechny výše uvedené vlastnosti kromě dynamických. Pro lepší zpracovatelské vlastnosti se přidávají změkčovadla. [6,7]

Dalším používaným plnivem, v pneumatikářském průmyslu méně často, je silika. Jedná se o oxid křemičitý, který je někdy upravován přísadkou silanogramu pro lepší dispergaci ve směsi. Nejčastěji je silika využívána při výrobě světlých směsí. [6,7]

Saze – vznikají ve formě tmavého prášku, který se vytváří hlavně při spalování organických paliv s velkým množstvím uhlíku a při nedostatku kyslíku (komíny, výfuky automobilů – hlavně vznětových). Nejdůležitějším a nejrozšířenějším využitím sazí je použití jako plnivo kaučukových směsí do pneumatik. Toto pokryje spotřebu 85 % technicky vyrobených sazí. Průmyslově se vyrábí ve válcových reaktorech z těžkých topných olejů a vzduchu, který je zahříván zemním plynem. Vzniká jemná hmota (fluffy) s hustotou přibližně 100 g/l, která se dále zahušťuje (granuluje) na hustotu 300-500 g/l. [6,7]

Po přidání vody 1:1 se za stálého a intenzivního míchání vytváří granule s minimálním obsahem prachového podílu, který je nežádoucí (nedokonalá homogenizace s kaučukovou směsí). Konečná fáze je vysoušení vzniklých granulí. Na Obr. 3. se můžeme podívat na schéma povrchové struktury sazí. [6,7]



Obr. 3. Povrchová struktura sazí [6]

Saze jsou značeny systematicky dle klasifikační normy ASTM D1765. Jedná se o kombinaci písmene (N nebo S) a tří číslic (např. N 220, S 315)

Saze, značené písmenem N (normal curing) patří mezi saze s normální vulkanizační rychlostí.

Saze, značené písmenem S (slow curing) patří mezi saze s vysokým stupněm oxidace a saze kyselé, také se vyznačují pomalejším průběhem vulkanizace.

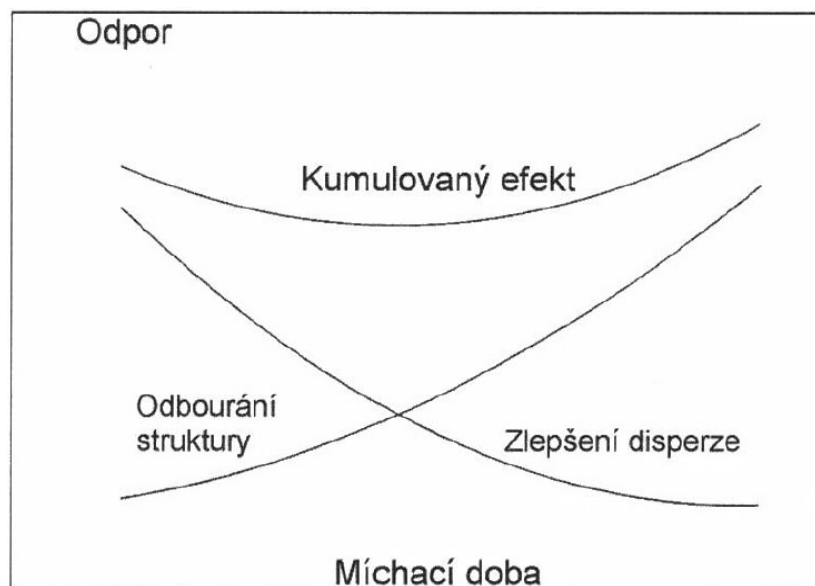
První ze tří čísel je nejdůležitější, identifikuje velikost měrného povrchu a je inverzní k velikosti primárních částic. Zbylá dvě čísla byla postupně přidělována podle nárůstu typů sazí.

Na Obr. 4. můžeme vidět rozdělení skupin sazí. [6,7]

Skupina číslo	Měrný povrch měřený dusíkovou adsorpcí metodou BET m ² /g	Velikost primárních částic nm
0	>150	1 - 10
1	121 - 150	11 - 19
2	100 - 120	20 - 25
3	70 - 99	26 - 30
4	50 - 69	31 - 39
5	40 - 49	40 - 48
6	33 - 39	49 - 60
7	21 - 32	61 - 100
8	11 - 20	101 - 200
9	0 - 10	201 - 500

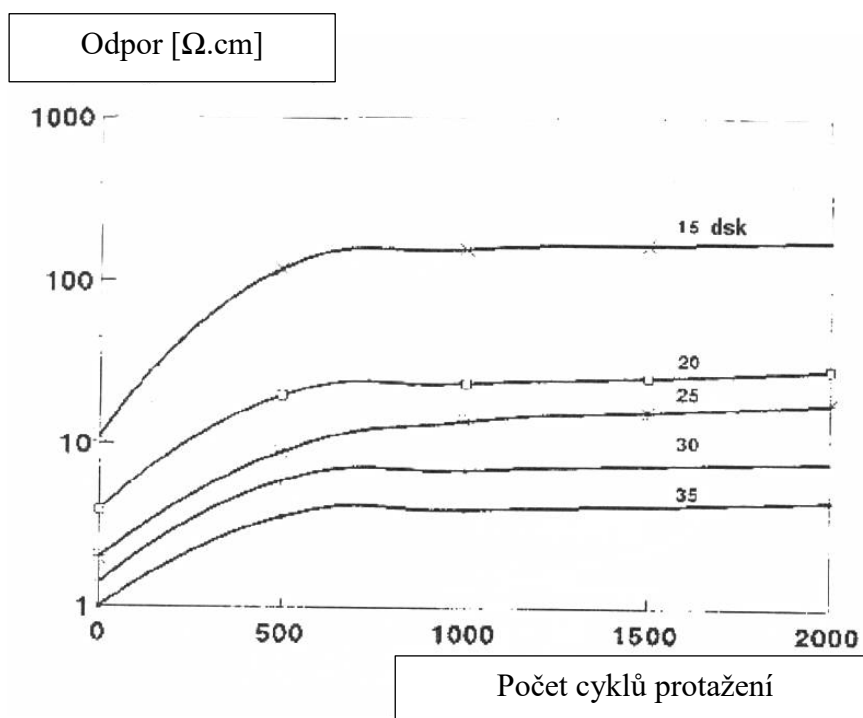
Obr. 4. Rozdělení skupin sazí [6]

Na Obr. 5. sledujeme vliv procesu míchání na vodivosti sazí. Odpor směsi se snižuje při vmíchávání a rovnoměrné distribuci sazí ve směsi. S rostoucím časem míchání ale dochází k rozbíjení sekundární struktury sazí a tím se odpor směsi začíná zvyšovat. [8,9]



Obr. 5. Závislost vodivosti sazí na míchacím procesu [8]

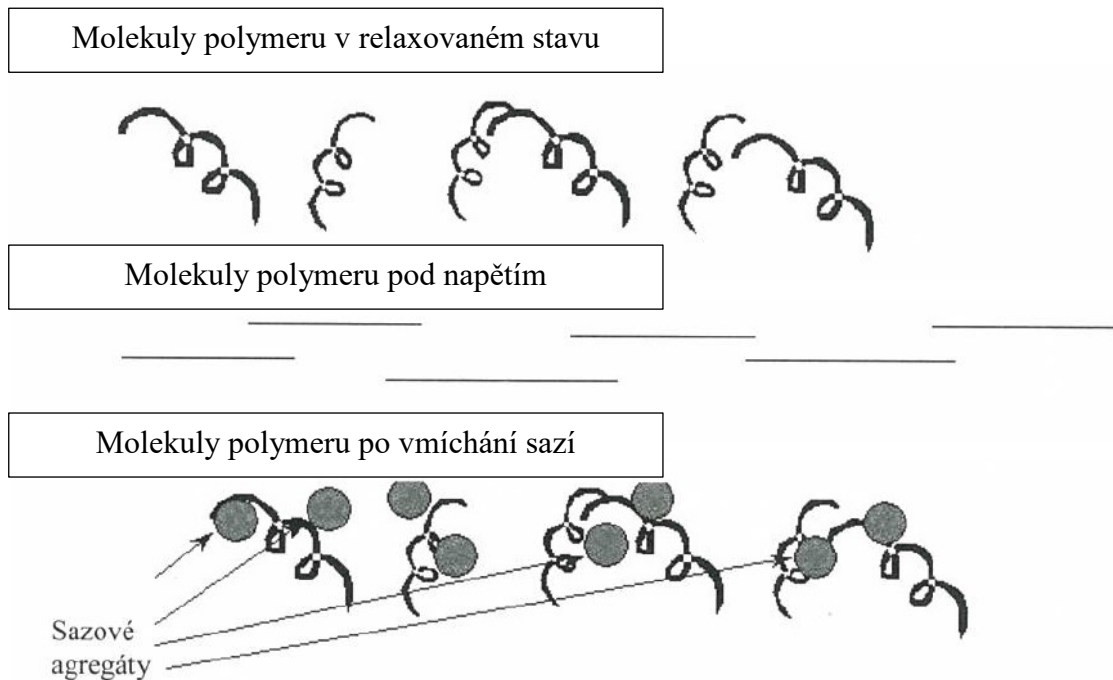
Podobně je tomu i při dynamickém namáhání, pokud jsou sazové systémy podrobeny deformaci. Na Obr. 6. si můžeme prohlédnout průběh změny odporu u EPDM vulkanizátů, plněných saze s různým dávkováním při cyklickém namáhání tahem. Z grafů je zřejmé, že rovnovážného stavu je dosaženo již při počátečním namáhání, kolem 500 cyklů, kdy dochází k maximálnímu rozbití struktury. Dále je již odpor neměnný. [8,9]



Obr. 6. Změna odporu v závislosti na plnění a počtu cyklů protažení [8]

Dalším důležitým faktorem, ovlivňujícím vlastnosti sazových směsí je velikost měrného povrchu. Při vmíchání sazí do polymeru vznikne mezi těmito fázemi rozhraní. Díky vzájemné interakci se molekuly polymeru adsorbují na povrch plniva buď chemicky, nebo fyzikálně a dochází k tvorbě vázaného kaučuku a tenké elastomerní vrstvy na povrchu sazí. Tím dochází k omezení pohybu molekul polymeru. [9,10]

Na Obr. 7. se můžeme podívat na schéma, znázorňující polymerní molekuly v relaxovaném stavu, v dalším kroku pod napětím a po aplikaci sazí. Adsorbované saze na povrchu molekul polymeru po aplikaci napětí způsobují tření. Dochází ke ztužujícím změnám (vyšší modul, vyšší pevnost, vyšší odolnost oděru a nižší tažnost). [8,9,10]

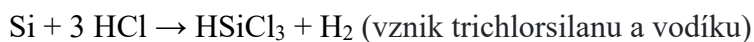


Obr. 7. Schéma chování polymerních molekul [9]

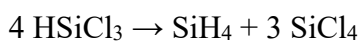
Silika – plnivo gumárenských směsí, kterým jsou nahrazovány saze, složení je na základě oxidu křemičitého. Vyrábí se pyrolýzou z chloridu křemičitého (SiCl_4) nebo z křemenného písku (SiO_2) v elektrickém oblouku. V gumárenských směsích snižuje vnitřní tření (ztrátovou energii) a tím způsobuje nižší valivý odpor pneumatiky, což je největší výhodou siliky proti sazím. Směsi s vysokým obsahem siliky tvrdnou až při výrazně nižších teplotách (kolem $-30\text{ }^\circ\text{C}$). Pro úpravu fyzikálně mechanických vlastností siliky přidáváme silany. [9,10,11]

Silan (hydrid křemičitý, SiH_4) – vyrábí se z čistého křemíku dvoustupňově.

V prvním stupni probíhá reakce křemíkového prášku s chlorovodíkem (cca při $300\text{ }^\circ\text{C}$).



V druhém stupni dojde k přeměně trichlorsilanu na silan a chlorid křemičitý.



Silany jsou používány hlavně při výrobě složitých křemíkatých látek. Například při výrobě čistého křemíku pro polovodiče. [12,13]

Nanoplňiva (nanomateriály) – materiály, jejichž nové vlastnosti jsou určeny charakteristickými znaky (částice, shluky, dutiny) o rozměrech mezi 1–100 nm, alespoň v jednom směru. Dle struktury lze nanomateriály dělit na:

- jednorozměrné (1D) – reprezentující nanovrstvy, tenké filmy, povlaky;
- dvojrozměrné (2D) – typické pro nanodrátky, nanotrubičky, nanovlákná;
- trojrozměrné (3D) – charakteristické pro nanočástice, nanoprášky nebo kvantové tečky.

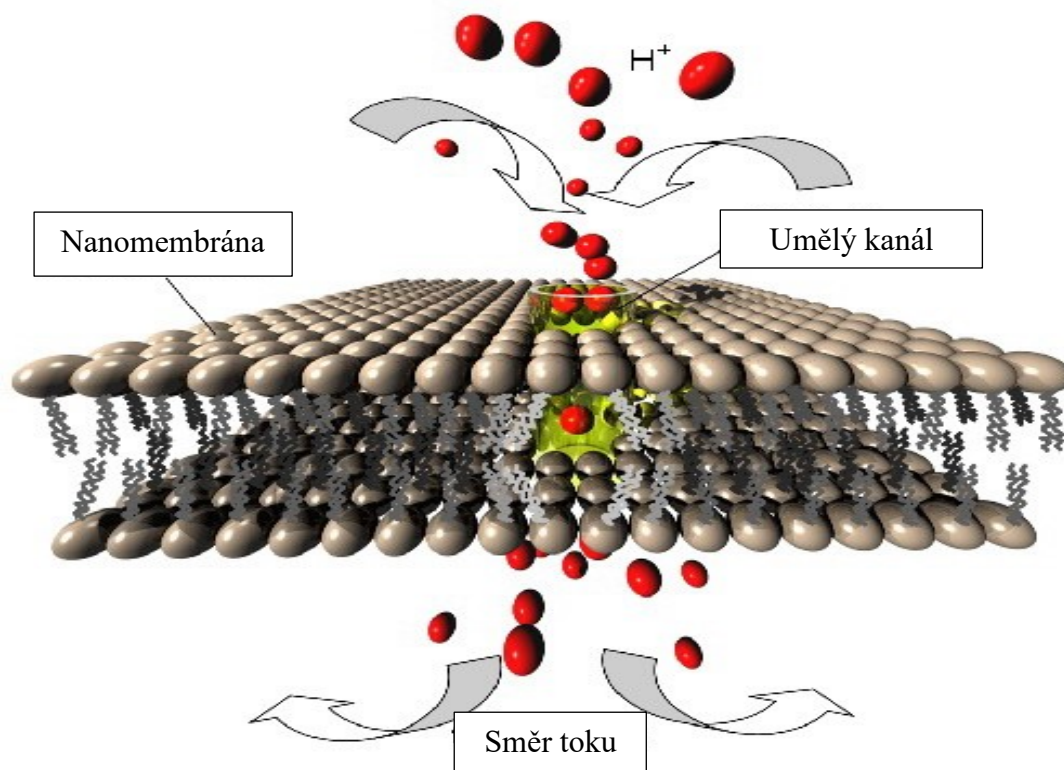
Nanotechnologií je obecně označován výzkum a technologický vývoj na atomové, molekulární nebo makromolekulární úrovni, v rozměrech 1–100 nm. [12,13]

Nanotrubičky – jsou dutá uhlíková vlákna se zaoblenými koncovkami o délce menší než 1 nm v průměru a délce několika mikronů. Poměr stran je řádově 1000 a více. Dle struktury rozdělujeme na jednostěnné, dvojstěnné a vícestěnné. Elementární nanotrubičky se shlukují ve svazcích nebo provazcích, které je obtížné rozdělit. Některé technologie jsou patentovány výrobcí k odlupování, disperzi a kompatibilitě nanočástic v polymerních maticích. Přísady nebo koncentráty se uvádějí na trh, aby se usnadnilo použití konečných transformátorů. [14,15]

K základním vlastnostem patří: velmi vysoká pevnost v tahu a modul, nízká hustota, vysoká tepelná a elektrická vodivost, citlivé na teplotní degradaci, velmi nízká ztužující účinnost, vysoká cena.

Využití v některých oblastech ve fázi vývoje: polymerní výztužný materiál, vysoce tepelně vodivé polymery v elektronice, ploché displeje, technické textilie, extra silná vlákna, baterie se zvýšenou životností, biosensory pro škodlivé plyny. [16,17]

Nanotextilie – díky vlastnostem, jako jsou obrovský povrch, malá velikost pórů a průměr samotného vlákna je možné využití v mnoha odvětvích průmyslu, např. v potravinářství, zdravotnictví, kosmetice, energetice, textilním průmyslu nebo při ochraně životního prostředí. Z hlediska vlastností materiálu lze docílit vyšší pevnosti, lepší elektrické a optické kvality a propustnosti vrstvy. Různými chemickými nebo fyzikálními procesy je možné získat materiály voděodpudivé (superhydrofobní) nebo naopak silně nasákavé (superhydrofilní). Na Obr. 8. můžeme vidět schéma funkčnosti nanomembrány. [18,19,20]



Obr. 8. Schéma nanomembrány a její funkce [20]

4 POVRCHOVÉ ÚPRAVY SMĚSÍ

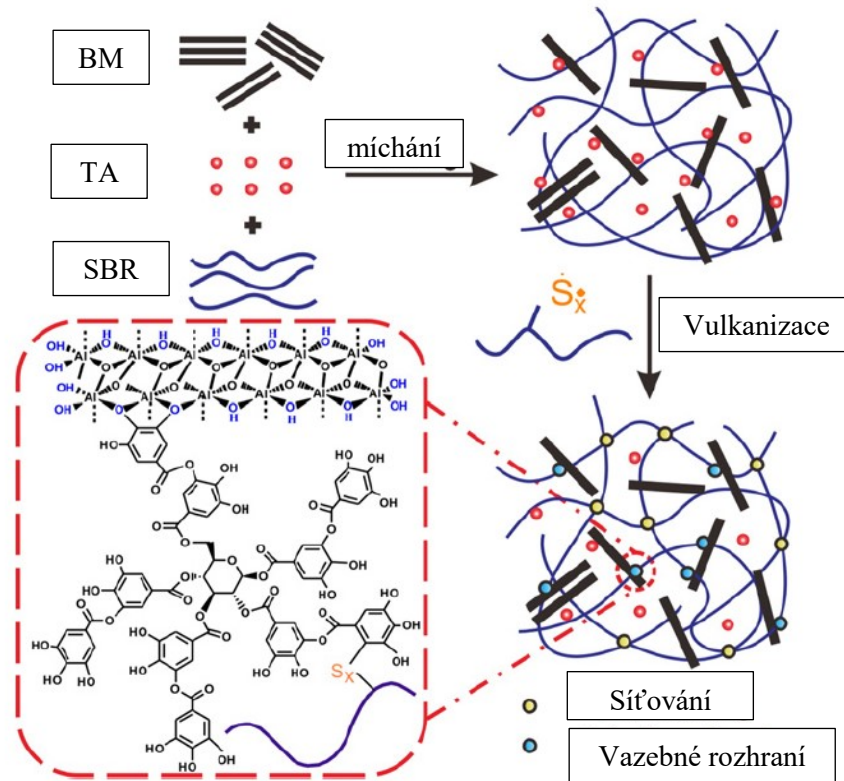
Požadovaných vlastností směsí lze docílit změnami poměrů navážek plniv a příměsí nebo různými modifikacemi plniv. U gumárenských směsí plněnými sazemi, vlastnosti koordinujeme také použitím různých druhů sazí. [21]

Jedna z povrchových úprav plniv, která byla využita v této práci, je silanizace siliky. Touto modifikací je dosaženo snížení viskozity, hřetí a oděru a zvýšení strukturní pevnosti, modulu a elasticity. [22]

Byla zkoumána modifikace boehmitového plniva (BM) – monohydrát oxidu hlinitého ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Jedná se o anorganické látky, vrstvené na jíly a slouží jako funkční plnivo pro kaučuk. Vrstvené anorganické látky jsou přínosné při výrobě elastomerů se zvýšenými bariérovými vlastnostmi. Jednotlivé vrstvy mají tendenci se vzájemně silně shlukovat v důsledku silných interakcí mezi částicemi, které způsobují povrchové skupiny AlOH . OH skupiny, bohaté na hliník jsou umístěny na povrchu, který je obohacován speciální Lewisovou zásaditostí. Například přírodní kyselina taninová (TA) se zavádí jako nová mezifáze v nanokompozitech, ta byla také použita jako modifikátor (BM) plniva. [24]

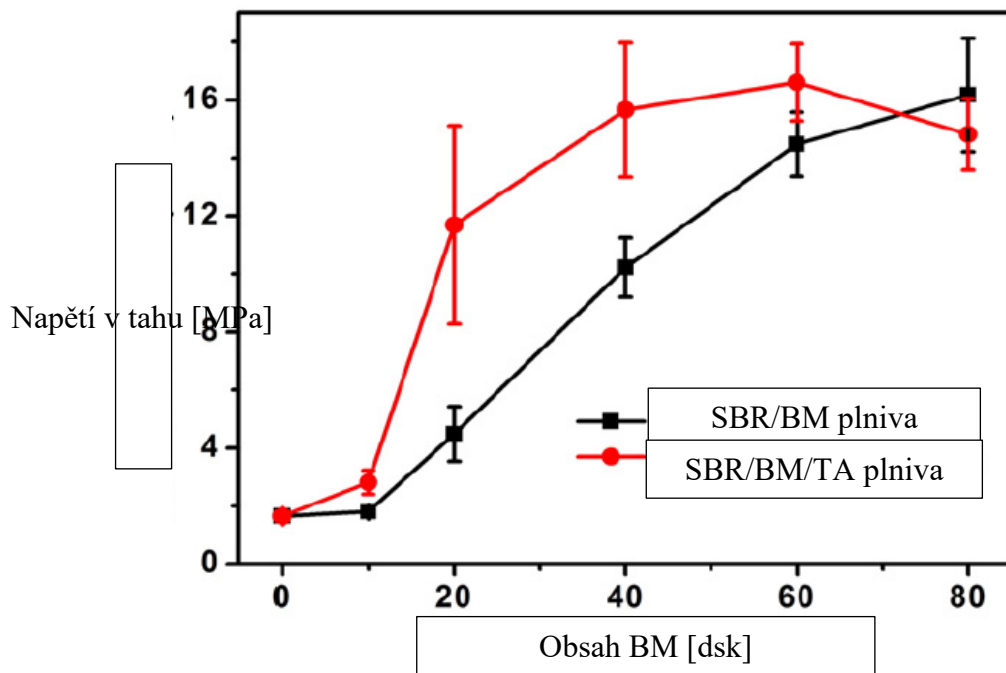
V takto modifikovaných systémech byly zjištěny výrazně lepší mechanické vlastnosti a mají mnohem nižší propustnost pro plyny (Obr. 11.) a také samozhášecí účinky. Boehmitová plniva jsou široce využívána v různých aplikacích, jako jsou absorbenty, optické materiály nebo povlaky. [24]

Na Obr. 9. vidíme schématické znázornění procesu modifikace a základního mechanismu pro TA v kompozitech SBR / BM / TA



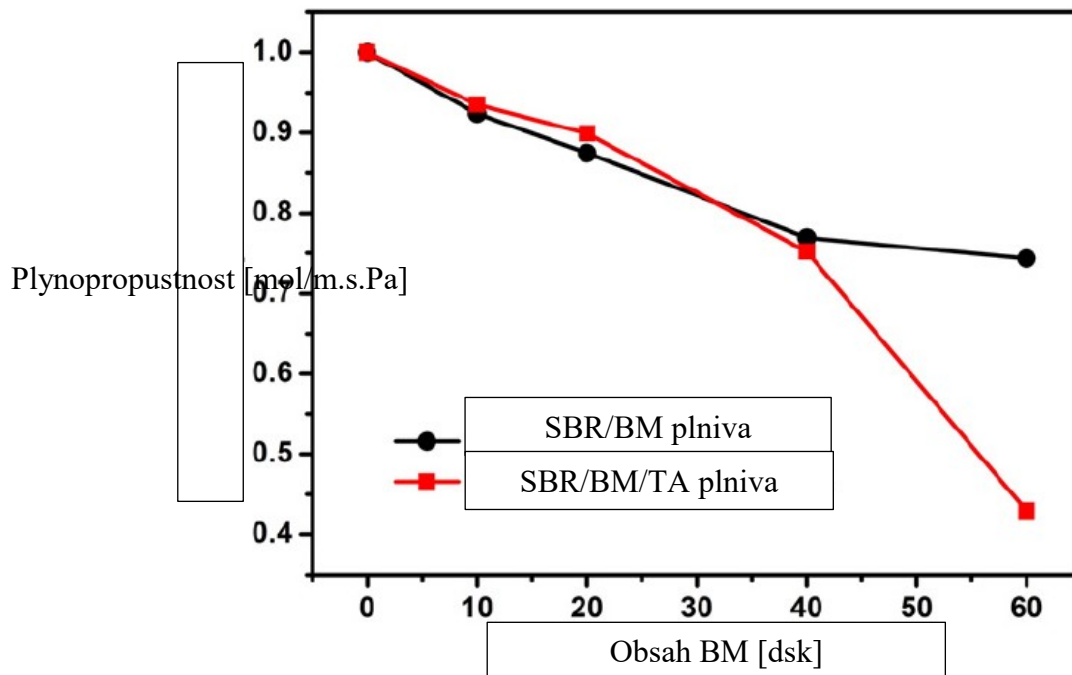
Obr. 9. Schéma procesu modifikace a základního mechanismu pro TA [24]

Velkou zajímavostí je, že styren butadienový kaučuk (SBR) modifikovaný kyselinou tani- novou (TA) vykazuje vysokou pevnost v tahu, jak můžeme vidět na Obr. 10. a zároveň velmi nízký modul. Obr. 10. také ukazuje porovnání mechanických vlastností modifikovaného a nemodifikovaného plniva. Výrazný nárůst pevnosti v tahu zaznamenáme při obsahu plniva 20 a 40 dsk. U modifikovaného plniva vzrostla pevnost v tahu 3x pro 20 dsk a 2x pro 40 dsk. [23,24]



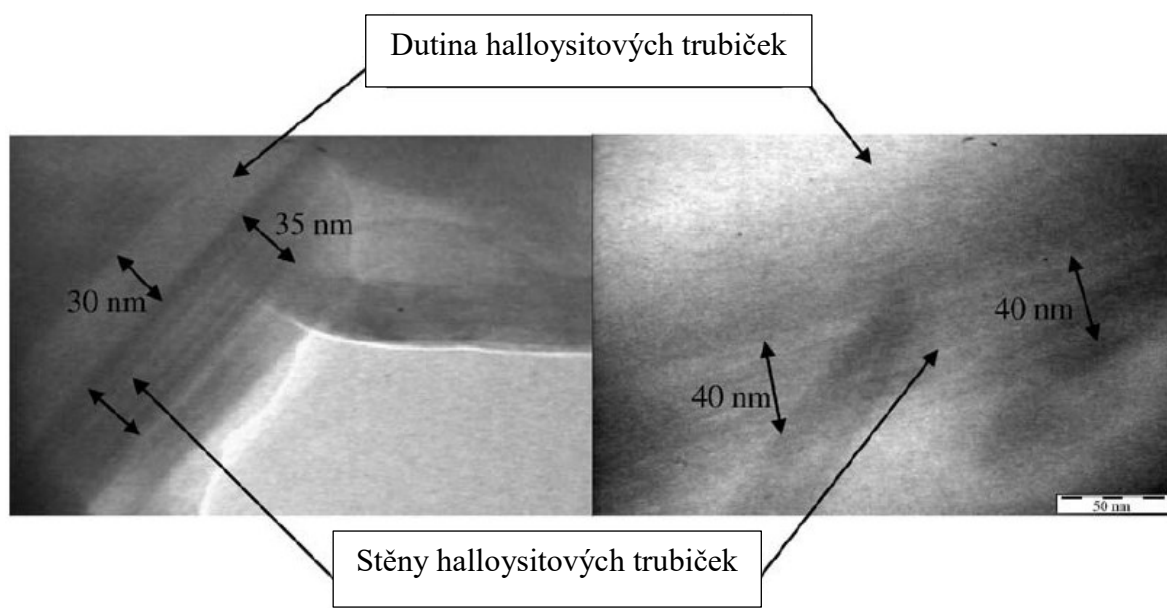
Obr. 10. Graf závislosti obsahu plniva na napětí v tahu [24]

Na Obr. 11. můžeme vidět, že styren butadienový kaučuk (SBR) plněný kyselinou taninovou (TA) při vysokém plnění je velmi odolný propouštění plynů. [23,24]



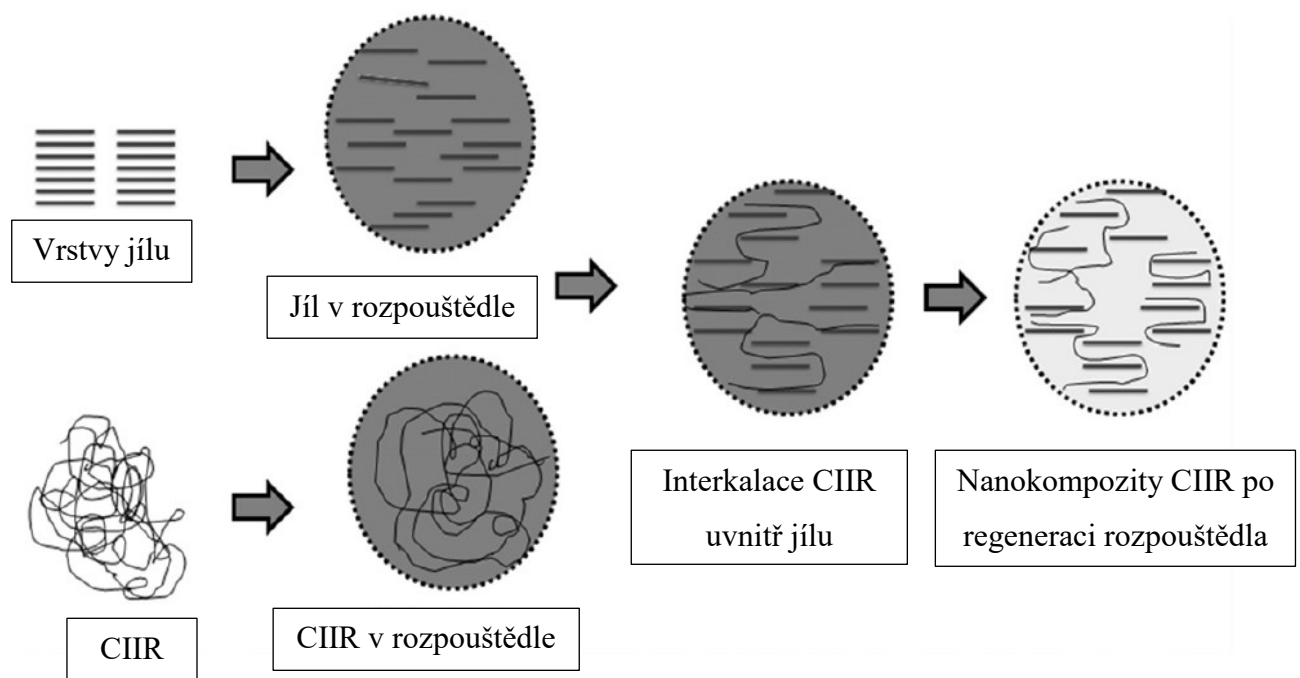
Obr. 11. Graf závislosti plynopropustnosti na obsahu plniva [24]

V posledních letech byla také studována závislost plniv, jako jsou Halloysitové jílové minerály a uhlíkové nanotrubičky s organosilanem, na vlastnosti polymerních nanokompozitů. Funkcionalizace jílových minerálů a uhlíkových nanotrubiček s organosilany zvyšuje stupeň disperze v polymerní matrici, čímž se zlepšují mechanické vlastnosti nanokompozitů. Halloysitové jílovité minerály jsou chemicky podobné kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), vykazují morfologii trubiček, ale mají také sférickou, poloválcovitou formu. Na experimentální úrovni byl sledován vliv zatížení Halloysitových nanotrubiček (HNT) na tahové, tepelné a morfologické vlastnosti nanokompozitů EPDM. Byla zjištěna velmi rovnoměrná disperze HNT v rámci EPDM i při vysokém zatížení. Halloysitové nanotrubičky byly modifikovány hlavně pro zlepšení disperze v EPDM kaučuku. Nanokompozity EPDM+HNT byly připraveny v různých poměrech. Pevnost v tahu a modul pevnosti při 100% prodloužení byly vyšší než pevnosti v nemodifikovaném EPDM. Ukázaly se i lepší disperze. Halloysitové nanotrubičky byly v posledních letech široce používány k zesílení polymerních matric, např. u epoxidových pryskyřic. [24,25]



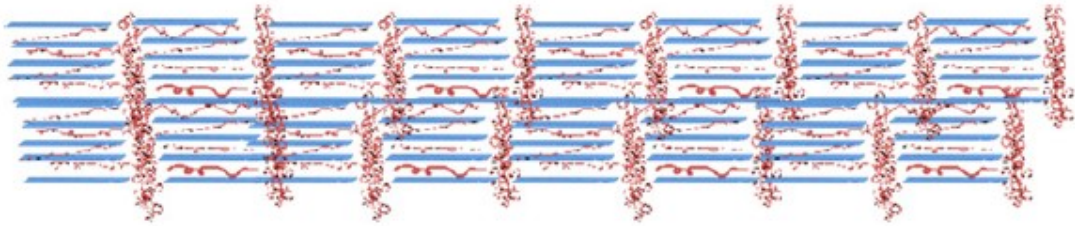
Obr. 12. Rozestupy mezi vrstvami uvnitř stěn HNT v EPDM [25]

V oblasti polymerních nanokompozitů stojí také za zmínku testování modifikovaného nanokompozitu chlorobutylu (CIIR) a sledování plynových bariér. Tyto materiály vykazují odlišné chování od běžných kompozitních materiálů, díky malé velikosti konstrukční jednotky a vysokému poměru povrchu k objemu. Vlastnosti plynových bariér byly modelovány s využitím kompozitních teorií a faktoru prostupu. CIIR je využíván v odvětví kosmonautiky, letectví a v systémech s vysokým podtlakem. Důležitými vlastnostmi CIIR, které z něj činí vynikající elastomer v různých průmyslových a automobilových aplikacích, jsou nízká propustnost plynů a vlhkosti, dobrá odolnost proti povětrnostním vlivům a vysoká termální stabilita. Předpokládá se, že přidáním vrstev nano do matrice CIIR, by mělo účinně dále snižovat propustnost plynu. Na Obr. 13. vidíme znázornění přípravy nanokompozitu CIIR. [26]

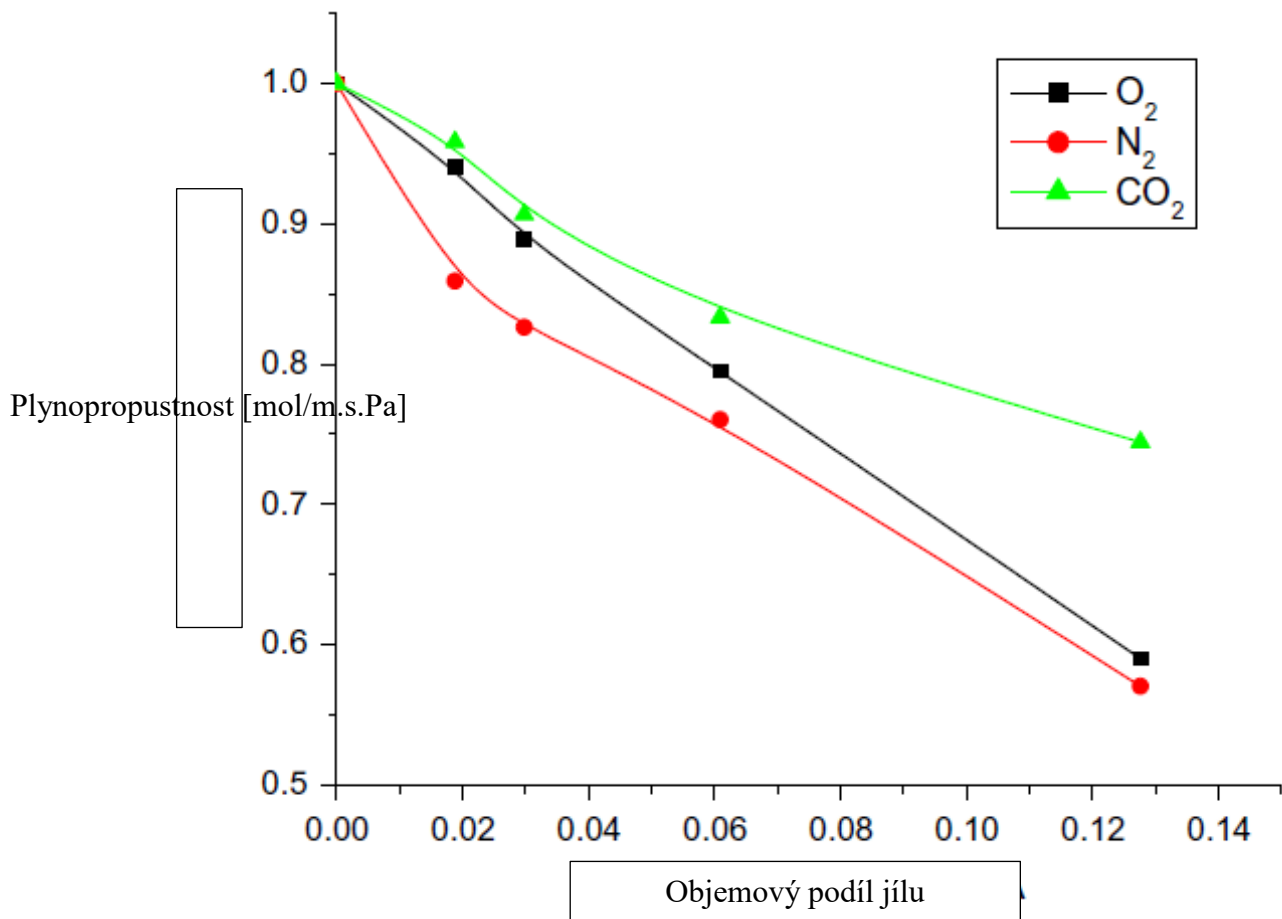


Obr. 13. Schéma přípravy nanokompozitů CIIR [26]

Na Obr. 14. můžeme vidět uspořádání řetězců CIIR, které přispívá ke zlepšení bariérových vlastností a na Obr. 15. vidíme závislost plynopropustnosti na objemovém podílu jílu různých plynů. Je zde patrné, že s rostoucím podílem jílu plynopropustnost klesá. Nejnižší hodnoty můžeme pozorovat pro permeant O_2 a N_2 při podílu kolem 0,13. [26]



Obr. 14. Schéma uspořádání řetězců CIIR [26]



Obr. 15. Závislost objemu jílu na plynopropustnosti [26]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

1. Vypracování literární rešerše zaměřenou na popis a možnosti modifikace používaných v gumárenském průmyslu.
2. Příprava kaučukových směsí s modifikovanými a nemodifikovanými plniv.
3. Příprava zkušebních vzorků pro testování fyzikálně mechanických vlastností.
 - tahové vlastnosti
 - tvrdost
 - hřetí
4. Vyhodnocení provedených zkoušek a závěrečné zhodnocení směsí.

6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Pro praktickou část této práce byly použity materiály, které můžeme vidět v Tab. 3.

Tab. 3. Použitá plniva a jejich vlastnosti

Název	Výrobce	Olejová adsorp.	Jodová absorp.	Hustota	Měrný povrch
		[ml/100 g]	[mg/g]	[kg/m ³]	[m ² /g]
N 220	Jaroslavl (Rus)	114	121	355	114
N 330	Jaroslavl (Rus)	102	82	380	82
N 339	Jaroslavl (Rus)	120	90	345	89
Propel E3	Cabot (NL)	140	76	380	102
Ultrasil VN 3	Degusa AG (Ger)	--	--	330	175

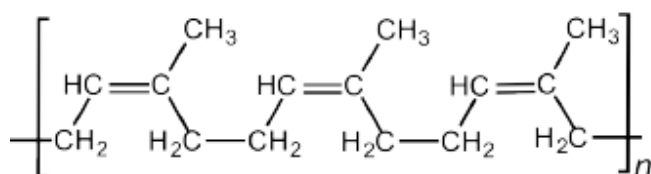
Dalšími použitými materiály byly:

Síra – vulkanizační činidlo, výrobce: Genetrix, Werba

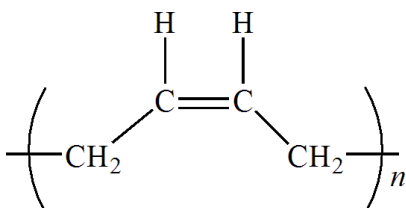
Oleje RAE – změkčovadla, aromatická s nízkým obsahem polycyklických aromatických uhlovodíků, výrobce: Total, Repsol

ZnO – aktivátor vulkanizace, výrobce: Huta Olawa, Slovzink

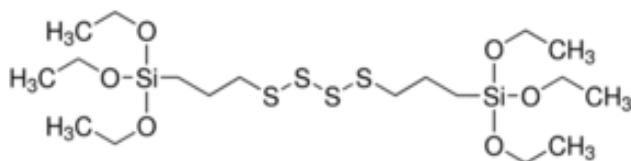
Kaučuk (NR) – NAT 10, TSR 20, výrobce: Pobřeží Slonoviny



Kaučuk (BR) – SKD 2, výrobce: Voroněž



Silan – Silanogran SI69, bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfan, výrobce Kettlitz



Propel E3 – nový typ sazí, vlastnostmi podobný N 339, ale s výrazně vyšší strukturální pevností

Příprava směsí:

Míchání bylo provedeno dvoustupňově, recepturu a časový záznam míchání můžeme vidět v Tab. 4. První i druhý stupeň probíhal na hnětiči typu Werner a Pfleiderer, objem 2,2 dm³. Teplota míchání 1. stupně byla 145 °C, rychlost otáček 40 ot./min a doba míchání 4 min. Míchací čas 2. stupně byl 1 min 30“. Následně byla směs vypuštěna při teplotě 115 °C a domíchána na laboratorním dvouválci 200 x 150. Teplota míchání na dvouválci byla 50 °C.

Tab. 4. Receptura a časový průběh přípravy směsi

SUROVINA	ČAS [min]
Kaučuk TSR + BR	0:00
ZnO + Stearin + Antiozonant	0:30
Antioxidant TMQ + 6PPD	0:40
Werbatec P300 (zpracovatelská přísada)	0:50
½ plnivo	1:30
½ Plnivo + změkčovadlo NAO RAE	2:00
Konec 1. stupeň	4:00
Urychlovač TBBS	4:30
Inhibitor navulkanizace CTPI	4:40
Síra mletá (zvýšený obsah oleje)	4:50
Konec 2. stupeň	5:30

Příprava zkušebních tělísek:

Zamíchaná směs byla následně odležená 24 hod pro další zpracování. Po odležení byly změněny vulkanizační charakteristiky při 150 °C na přístroji RHEOMETR MONSANTO, ze kterého byly pro lisování stanoveny parametry vulkanizace, čas t_{90} . Tyto parametry vulkanizace můžeme vidět v Tab. 5.

Tab. 5. Měření vulkanizačních vlastností při $T=150\text{ °C}$, $t=30\text{ min}$

	N 220	N 339	Propel E3	N 330	N 220+Si	N 220+Si+silan
M_L [dNm]	3,33	2,97	2,94	2,62	3,61	2,89
M_H [dNm]	17,54	17,95	17,71	16,89	12,35	15,01
t_{90} [min]	17,2	15,24	15,59	14,10	18,85	18,53
Mooney (100 °C)	69	67	72	58	87	70
Bezpečnost	58	52	54	50	47	49

7 TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ, POUŽITÉ METODY A NORMY

Laboratorní zkoušky slouží k ověření stanovených požadavků fyzikálně – mechanických vlastností směsí, které vstupují do výroby, aby byla zajištěna rovnoměrnost kvality výroby. Tato jsou prováděna také z důvodů zavádění nových surovin a zkoušek spojených s vývojem směsí. Nejdůležitější fyzikálně mechanické vlastnosti, které se laboratorně zjišťují a byly využity pro tuto práci si postupně popíšeme.

Stanovení tahových vlastností směsí

Namáhání zkušební vzorku tahem konstantní rychlostí až k přetržení. Měří se síla při daném prodloužení zkušební tělíska, síla potřebná k jeho přetržení, prodloužení měřené délky jeho pracovní části v okamžiku přetržení. Provádí se na trhacím stroji TIRATEST a jako zkušební tělíska používáme lopatky nebo kroužky. Interní norma: ČSN ISO 37

- **Pevnost v tahu při přetržení** je podíl síly změřené v okamžiku přetržení vzorku a počátečního průřezu vzorku, vyjadřuje se v [MPa].
- **Tažnost při přetržení** je změna délky vnitřního průřezu kroužku nebo pracovní části lopatky v momentu přetržení vzorku, vyjadřuje se v [%].
- **Napětí při daném prodloužení (Modul)** je podíl síly při daném protažení a počátečního průřezu zkušební tělesa, vyjadřuje se v [MPa].

Druhy zkušebních tělísek:

Kroužky – používáme k měření tažnosti, pevnosti a modulu.

Kolečka – stanovujeme tvrdost, hustotu, viskozitu, bezpečnost a odrazovou pružnost.

Lopatky – měříme pevnost, tažnost a modul, vysekáváme z plotničky ve směru válcování, používáme pouze u směsí pro letadlové pláště.

Vlnovky – výhradně pro určování strukturní pevnosti, zkušební tělíska vysekáváme z plotničky ve směru válcování i kolmo na směr tažení. Každé tělísko je nutné před zkouškou klimatizovat při teplotě 23 °C a vlhkosti 65 %.

Stanovení tvrdosti Shore A

Měříme průnik tělíska do materiálu za daných podmínek. Hodnota tvrdosti je závislá na hloubce vniknutí do materiálu a závisí také na modulu pružnosti a viskoelastických vlastnostech materiálu, vyjadřuje se v [ShA]. Testujeme tvrdoměrem SHORT-SET na vyseknutém tělísku s minimální tloušťkou 4 mm. Bylo zkoušeno 5 tělísek při laboratorní teplotě. Norma pro tuto zkoušku: ČSN EN ISO 868.

Stanovení vulkanizačních charakteristik

Určujeme závislost kroutícího momentu na čase při smykové deformaci zkušebního tělesa vyvolané kmitem spodní části formy s danou frekvencí a amplitudou za dané konstantní teploty. Kroutící moment potřebný ke kmitání disku závisí na tuhosti (smykovém modulu) kaučukové směsi. Provádíme na přístroji RHEOMETR MONSANTO při 195 °C po dobu 3 min, jako zkušební vzorek použijeme směs o objemu 4,8 cm³. Pro každý vzorek byl zaznamenán t_{90} , M_H , M_L .

M_L [Nm] – minimální kroutící moment (elastický modul), váže se k viskozitě při zpracování (válcování, vytlačování).

M_H [Nm] – maximální kroutící moment (elastický modul), váže se k fyzikálně mechanickým hodnotám vulkanizátu, vyjadřuje tuhost směsi (nízká hodnota – směs je málo tuhá, je potřeba přidat saze a síru).

Z minima a maxima kroutícího momentu vyjádříme 90 %, připočteme navíc 5 minut na prohřátí směsi a tím získáme optimum vulkanizace.

t_{90} – doba k dosažení 90 % vulkanizace (k této hodnotě navíc připočteme 5 minut na prohřátí směsi, tímto získáme optimum vulkanizace).

Stanovení hustoty

Zjištěno vážením tělíska na vzduchu a ve vodě. Hmotnost při ponoření do vody je menší než hmotnost na vzduchu o hmotnost vytlačené vody, objem vytlačené vody se rovná objemu zkušebního tělesa. Testujeme pomocí hustoměru WALLACE X 16B na vyseknutém kolečku bez povrchových vad s minimální tloušťkou 4 mm. Výsledek uvádíme v [g/cm³]. Interní norma: ČSN 62 1405.

Stanovení viskozity Mooney

Stanovujeme závislost kroutícího momentu na čase při smykové deformaci zkušebního tělesa vyvolané rotorem s danou frekvencí a amplitudou za dané konstantní teploty. Měříme na viskozimetru MOONEY. Každý test probíhal se dvěma zkušebními kolečky o tloušťce 6-8 mm při teplotě 100 °C po dobu 1 minuta ohřev + 4 minuty měření.

Interní norma: ČSN 62 1415.

Stanovení odolnosti proti oděru

Jde o úbytek objemu zkušebního tělesa (váleček) posouvaného za stanovených podmínek po ploše s odíracími schopnostmi. Provádí se převážně u běhounových směsí na přístroji WPM s otáčivým bubnem. Interní norma: ČSN 62 1466.

Stanovení odolnosti proti dynamickému namáhání a hřetí

Zkoušený vzorek (váleček) je namáhán stále stejným střídavým napětím v tahu a tlaku na přístroji DPGI. Po ukončení zkoušky se určuje míra zahřívání tělesa vlivem cyklického namáhání. Pro každý test byla použita 3 tělíska. Zkouška probíhala za laboratorní teploty.

Stanovení strukturní pevnosti

Síla, potřebná k přetržení zkušebního tělesa při namáhání tahem, která se vztahuje k tloušťce zkušebního tělesa. Testujeme na vyseknutém tělísku ve tvaru vlnovky s tloušťkou 2 mm pomocí trhacího stroje TIRATEST. Pro každý test bylo použito 5 tělísek. Zkouška probíhala za laboratorní teploty. Rychlost posunu čelistí byla 300 mm/min.

Interní norma: ČSN 62 1459.

Stanovení bezpečnosti směsi

Jedná se o čas, potřebný ke zvýšení viskozity o 5 jednotek Mooney nad dosažené minimum. V tomto čase si směs udržuje vlastnosti potřebné pro další zpracování. Zjišťování bezpečnosti směsi je důležité s ohledem na její vystavení tepelně náročným operacím při přípravě polotovarů (válcování, vytlačování). Bezpečnost směsi musí být dostatečná pro tyto operace, ale nesmí být nadbytečná, aby neprodlužovala dobu vulkanizace. Měřeno na viskozimetru MOONEY se 2 zkušebními kolečky o tloušťce 6-8 mm při teplotě 120 °C po dobu 35 min. Interní norma: ČSN 62 1410

8 VYHODNOCENÍ

Zpracovatelské parametry a vulkanizace

Laboratorní testy fyzikálně mechanických vlastností probíhaly s běhounovou směsí a jako plniva byly použity 4 druhy sazí (N 220, N 330, N 339, Propel E3), saze N 220 v kombinaci se silikou (1:1) (značení v textu N 220+Si) a saze N 220 v kombinaci se silikou (1:1) + 5 % silanu (značení v textu N 220+Si+silan). Celkem tedy bylo posuzováno 6 druhů vzorků. U běhounových směsí jsou nejdůležitějšími vlastnostmi odolnost proti oděru, nízké hřetí a dobrá adheze s vozovkou.

V Tab. 20. (část-Příprava zkušebních tělísek) si můžeme porovnat výsledky z měření vulkanizačních charakteristik za daných podmínek.

Ze srovnání minimálních a maximálních hodnot smykových modulů M_L a M_H se jasně projevuje neztužující charakter siliky bez silanizace s nejnižším maximálním smykovým modulem 12,35 dNm. Při použití silanizačního činidla je znatelný nárůst M_L i M_H (vznik alkoholu při silanizaci může naopak snižovat hodnoty měření, záleží však na postupu a použité fólii). Jednotlivé druhy sazí se projevují na hodnotách smykového modulu jen minimálně.

Parametry vulkanizační křivky (procenta/stupeň z vulkanizování) jsou opět u směsí plněnými sazemi podobné, tj. dobrá bezpečnost a srovnatelná rychlost vulkanizace s optimem okolo 15 minut. Z výsledků je také patrné, že saze N 220 a N 330 mají pravděpodobně rozdílné PH. V zásaditém prostředí probíhá vulkanizace rychleji.

Silika bez silanizace vykazuje nižší bezpečnost, delší dobu vulkanizace a nižší rychlost reakce. Při použití silanizačního činidla se směs přibližuje hodnotám sazových směsí.

Z naměřených hodnot viskozity Mooney je patrné, že silika ve směsi působí velmi viskózně, naopak silanizační činidlo bude působit pravděpodobně jako mazivo a hodnoty viskozity se dostaly na úroveň hodnot pro směsi se sazemi.

Nejnižší bezpečnost vykazuje silika bez silanizace. Při zamíchání silanizačního činidla se parametry vulkanizace přibližují hodnotám sazových směsí.

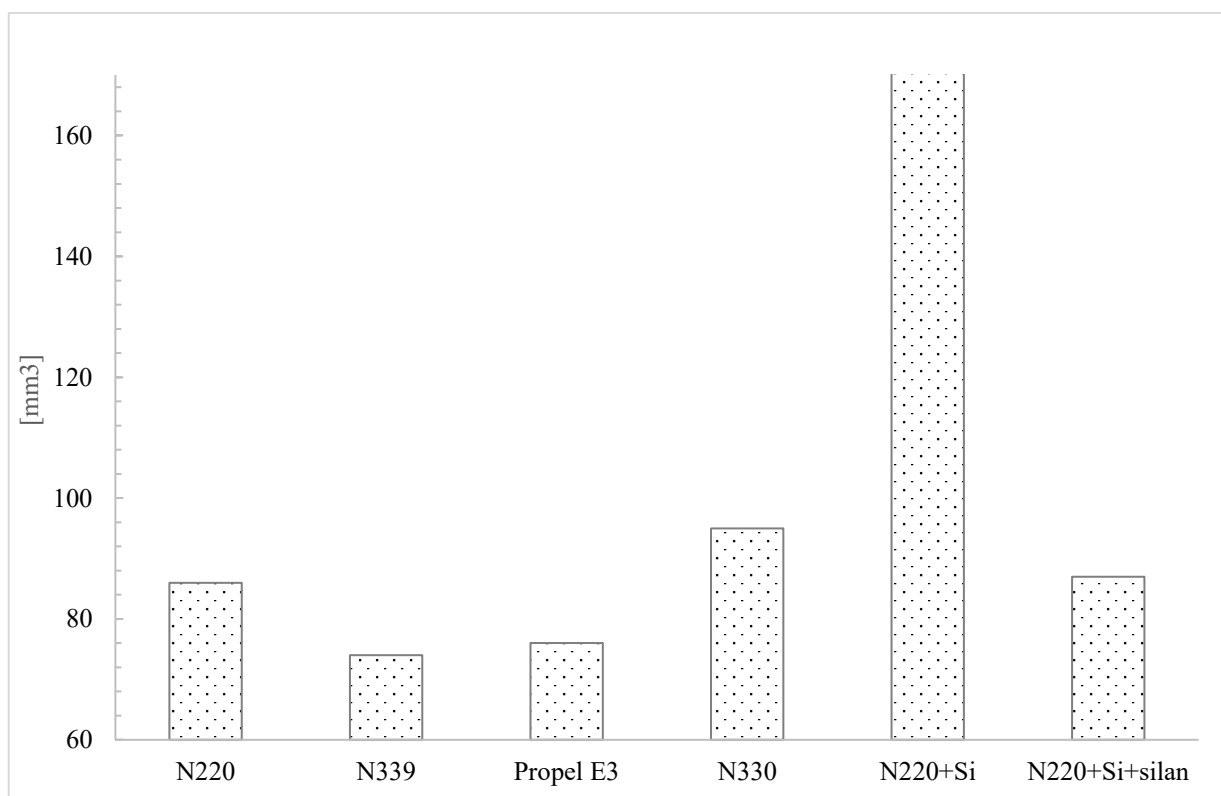
Fyzikálně mechanické zkoušky

V Tab. 6. můžeme sledovat porovnání výsledků měření fyzikálně mechanických vlastností (oděr, strukturní pevnost a DPGI hřetí). Níže jsou jednotlivá grafická vyhodnocení.

Tab. 6. Měření fyzikálně-mechanických vlastností

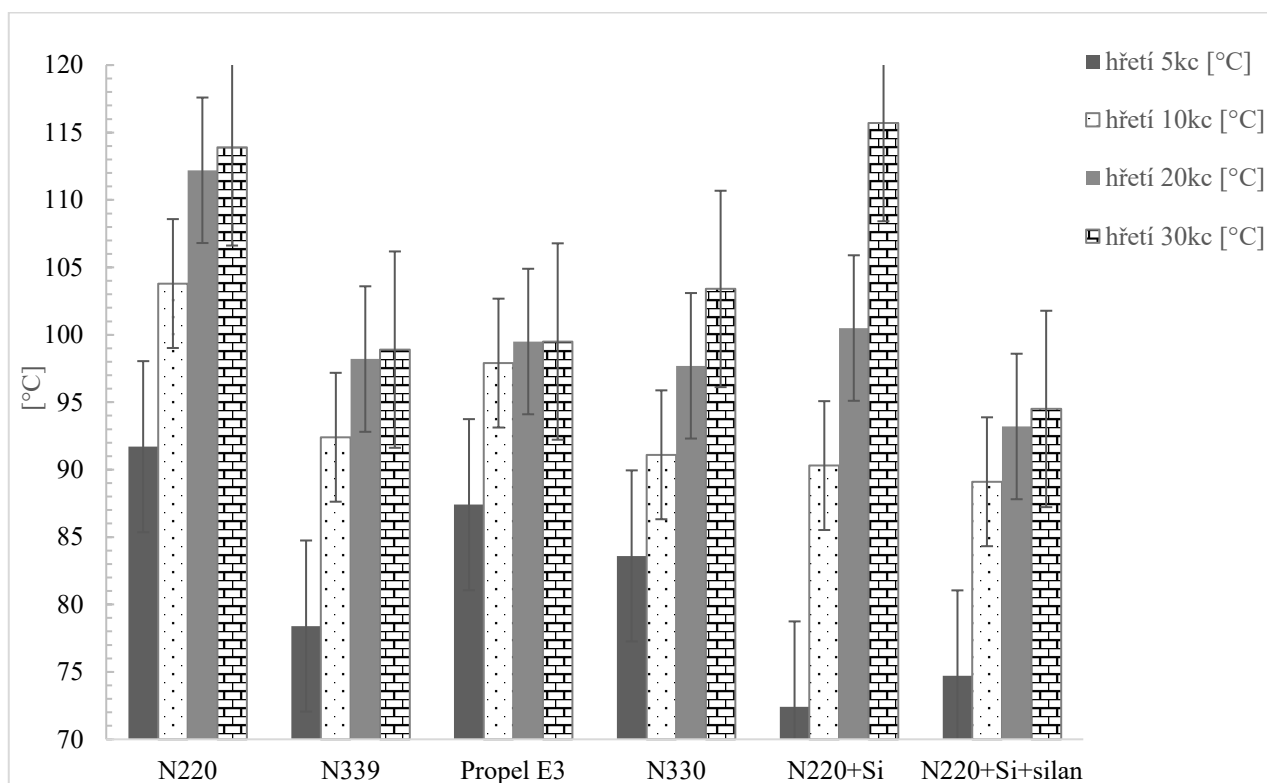
	N 220	N 339	Propel E3	N 330	N 220+Si	N 220+Si+silan
Oděr [mm ³]	86	74	76	95	173	87
hřetí 5kc [°C]	91,7	78,4	87,4	83,6	72,4	74,7
hřetí 10kc [°C]	103,8	92,4	97,9	91,1	90,3	89,1
hřetí 20kc [°C]	112,2	98,2	99,5	97,7	100,5	93,2
hřetí 30kc [°C]	113,9	98,9	99,5	103,4	115,7	94,5
Str.pev. [kN/m]	62,4	39,4	51,2	53,9	61,3	62,9

Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že nejvíce oděruodolné byly směsi se sazemi N 339 a Propel E3 (74 a 76 mm³) o něco vyšší hodnoty byly naměřeny u směsi se silanizovanou silikou (87 mm³), která měla téměř totožný výsledek jako směs se sazemi N 220 (86 mm³) a u směsi se sazemi N 330 (95 mm³). Nejvyšší z výsledných hodnot oděru byly naměřeny u směsi s nesilanizovanou silikou, a to 173 mm³. Zde je také patrné, že směs se ztužující nesilanizovanou silikou měl prakticky dvojnásobně vyšší oděr než N 220+Si+silan.



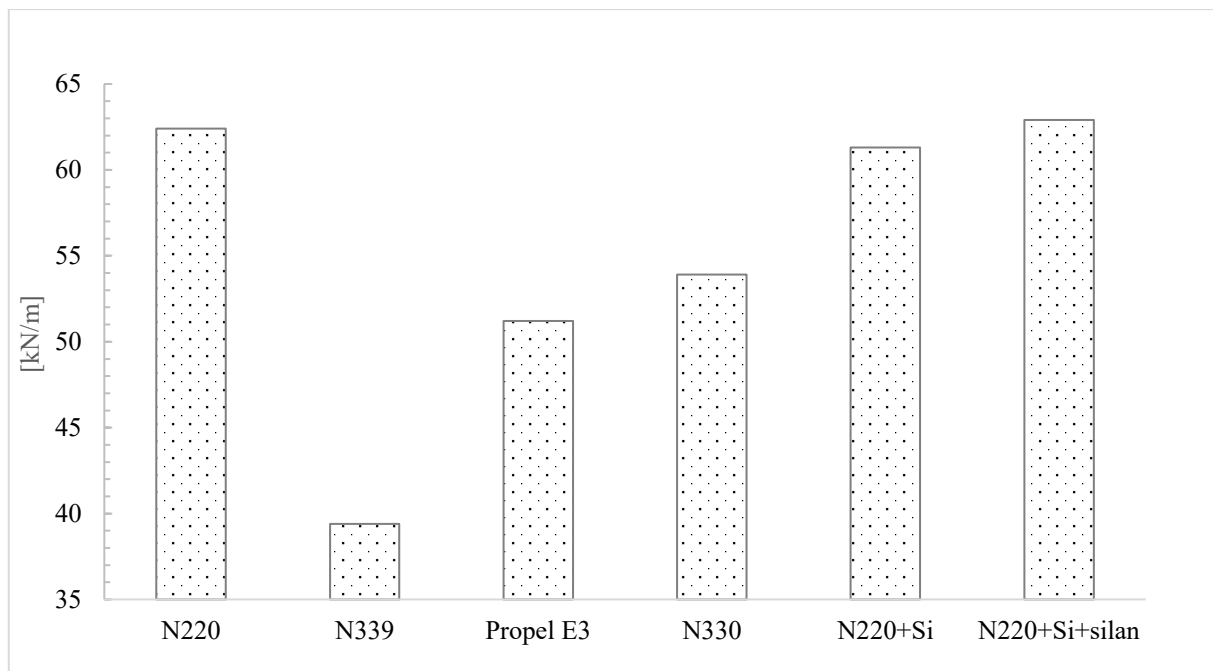
Graf. 1. Odolnost proti oděru

Graf. 2. ukazuje hřetí kaučukových směsí. Nízké hodnoty hřetí vykazovaly směsi se saze N 330, N 339 a Propel E3. Zde je dosaženo přibližně stejných hodnot. Vysoké hodnoty hřetí můžeme zaznamenat pro saze N 220, kde pro 30 kc je hodnota kolem 114 °C. Nejvyšší hodnoty hřetí bylo dosaženo pro směs se silikou bez silanu, kde se hodnota hřetí pro 30 kc pohybuje kolem 116 °C. Následně si můžeme všimnout výrazného snížení hřetí po modifikaci siliky silanem (směs N220+Si+Silan), kdy se s použitím silanu hodnota hřetí snížila téměř o 21 °C pro 30 kc oproti nesilanizované silice. Hodnoty pro hřetí 20 a 30 kc jsou dokonce nižší než u sazevých směsí a to nejvíce o 21 °C a 19,5 °C pro saze N 220, potom o 5 °C a 9 °C pro N 330. Pro N 339 a Propel E 3 jsou rozdíly oproti silanizované silice 5 °C pro hřetí 20kc a 30kc. Nízkých hodnot hřetí u směsi N220+Si+Silan bylo taky dosaženo pro 5 kc, kde je největší rozdíl zaznamenán pro směs N 220.



Graf. 2. Hřetí DPGI

Z Grafu. 3. je zřejmé, že nejvyšší hodnoty strukturální pevnosti byly naměřeny u směsi se sazemí N 220 a u obou směsí se silikou (všechny okolo 62 kN/m). Naopak nejnižší strukturální pevnost vykazovala směs se sazemí N 339 (39,4 kN/m), což je zhruba o jednu třetinu nižší. Poměrně uspokojivé hodnoty strukturální pevnosti byly naměřeny i u sazových směsí N 330 a Propel E3. Výsledky obou vzorků byly velmi podobné, 53,9 kN/m u N 330 a 51,2 kN/m pro směs se sazemí Propel E3.



Graf. 3. Strukturální pevnost

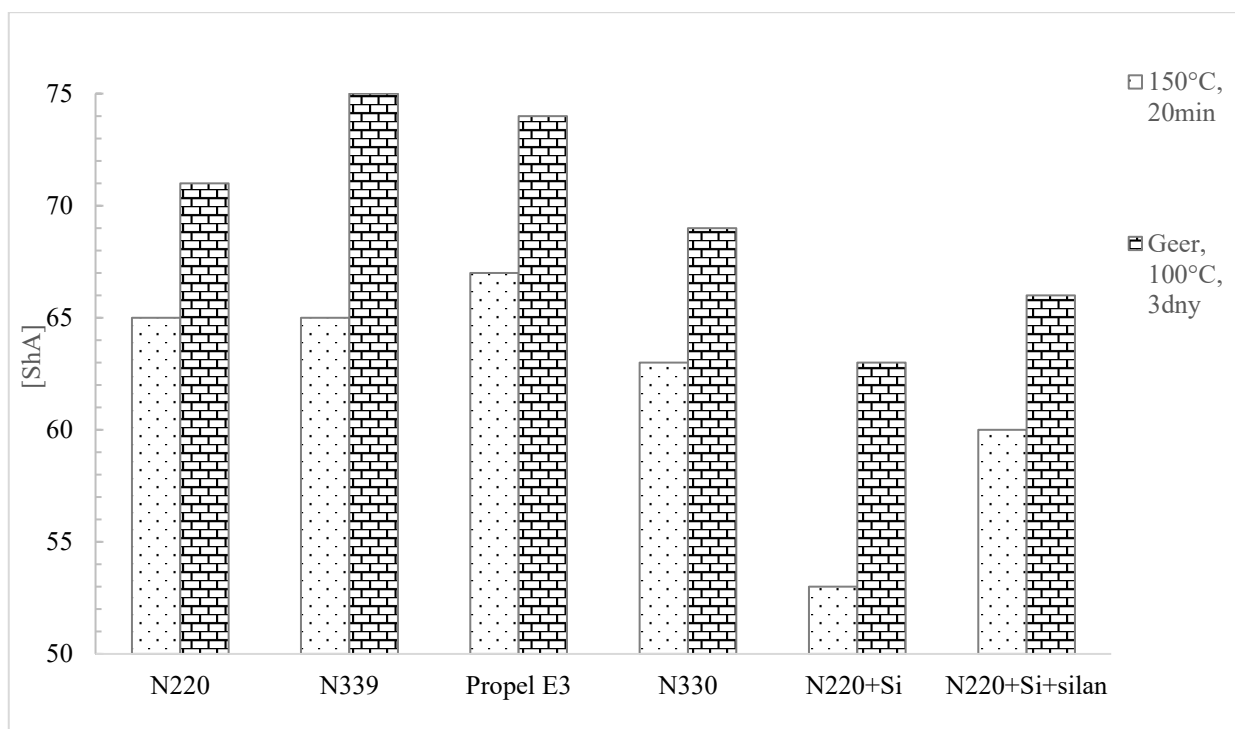
V Tab. 7. se můžeme podívat na porovnání výsledků měření dalších fyzikálně mechanických vlastností (hustota, tvrdost, elasticita, pevnost, tažnost, modul). Všechna měření probíhala ve dvou krocích.

V prvním kroku byly vzorky nechány 20 min při teplotě 150 °C a potom byla provedena všechna měření. Ve druhém kroku byly vzorky exponovány po dobu 3 dnů při teplotě 100 °C (stárnutí-GEER), poté byla provedena stejná měření. Některá měření jsou opět graficky vyhodnocena.

Tab. 7. Měření fyzikálně-mechanických vlastností + stárnutí

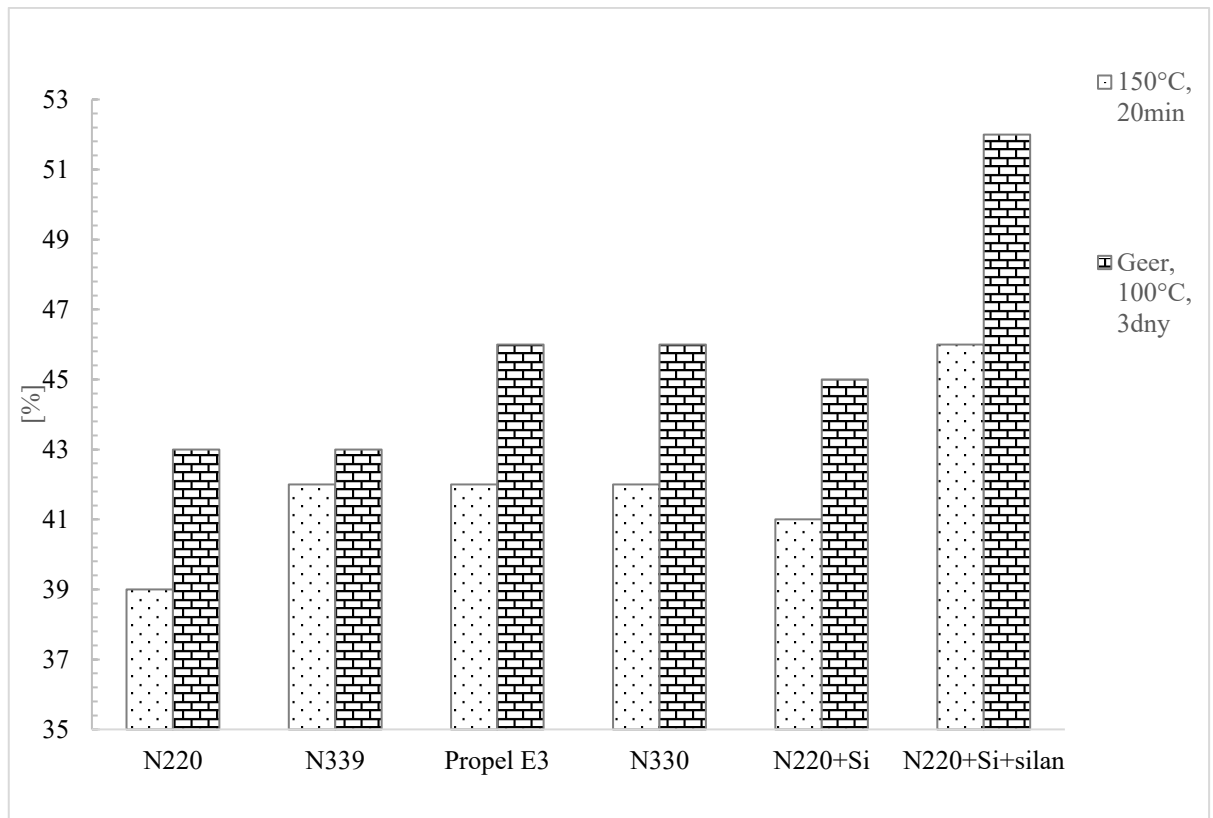
		N 220	N 339	Propel E3	N 330	N 220+Si	N 220+Si+silan
Hustota [g/cm ³]		1,121	1,119	1,12	1,12	1,139	1,146
Tvrdość [ShA]	20 min	65	65	67	63	53	60
	GEER	71	75	74	69	63	66
Elasticita [%]	20 min	39	42	42	42	41	46
	GEER	43	43	46	46	45	52
Pevnost [MPa]	20 min	17,3	17,6	17,9	17,5	11,9	17,2
	GEER	15,1	10,6	15,9	16,4	13,7	16,5
Tažnost [%]	20 min	525	470	445	500	633	590
	GEER	385	250	335	400	470	430
Modul 300 [MPa]	20 min	8,9	11,4	11,9	9,1	3,8	7,5
	GEER	12	13,7	14,9	12,2	8,5	11,5

Z Grafu. 4. je zřejmé, že nejvyšší naměřené hodnoty tvrdosti byly dle očekávání dosaženy u všech sazových směsí, v rozmezí 63-67 ShA. Po zestárnutí vzorků se jejich tvrdost zvýšila na 69-75 ShA. Největší nárůst hodnoty tvrdosti byl naměřen u směsi N 339, a to z 65 ShA na 75 ShA po zestárnutí. Poměrně vysokou tvrdost vykazovala i směs se silanizovanou silikou, u které bylo naměřeno 60 ShA a po odležení vzorku 66 ShA. Nejnižší tvrdost byla naměřena u směsi s nesilanizovanou silikou, a to 53 ShA. Ovšem po zestárnutí vzorku se tvrdost zvýšila na 63 ShA.



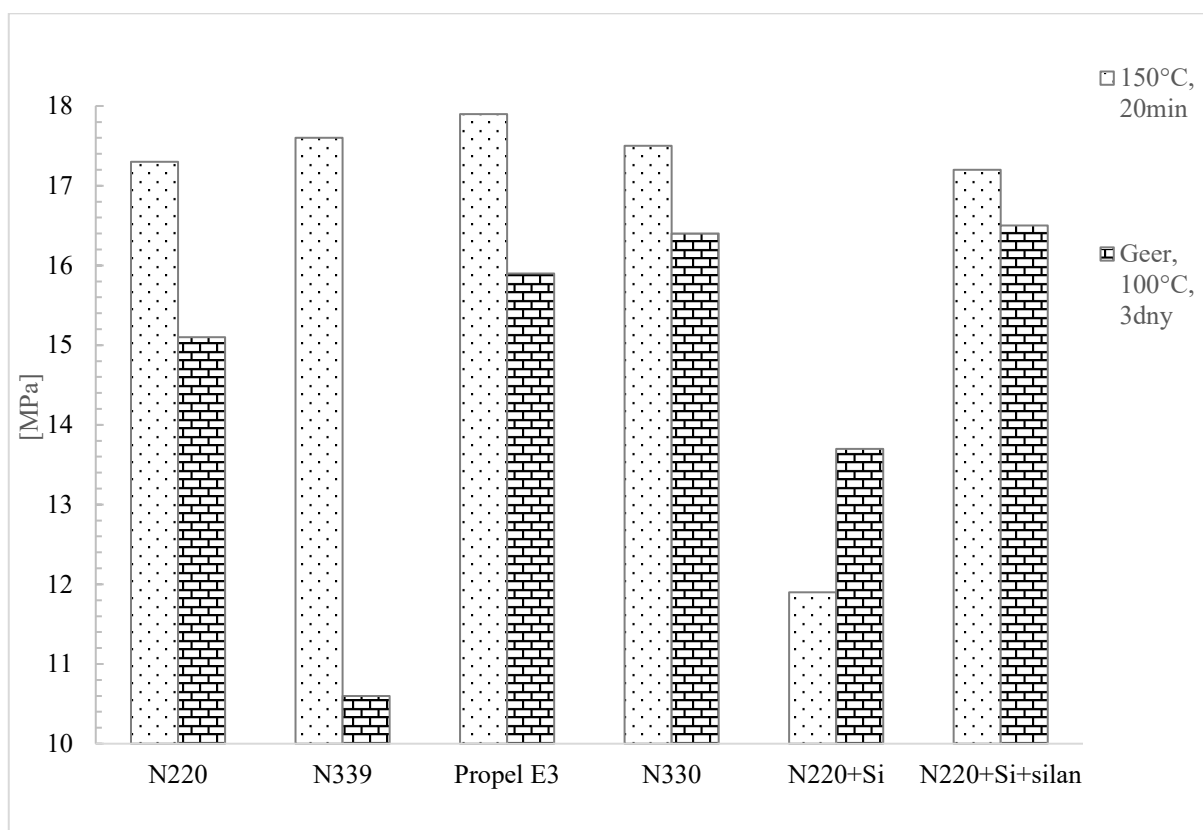
Graf. 4. Výsledky porovnání tvrdosti směsí-stárnutí

V Grafu. 5. vidíme, že nejvyšší elasticity bylo dosaženo u směsi se silanizovanou silikou (46 %), po odležení se elasticita zvýšila na 52 %. U zbylých vzorků byly naměřené výsledky okolo 40 %, po zestárnutí se hodnoty všech vzorků zvýšily, avšak stále byly přibližně o jednu třetinu nižší, než u směsi N 220+Si+silan.



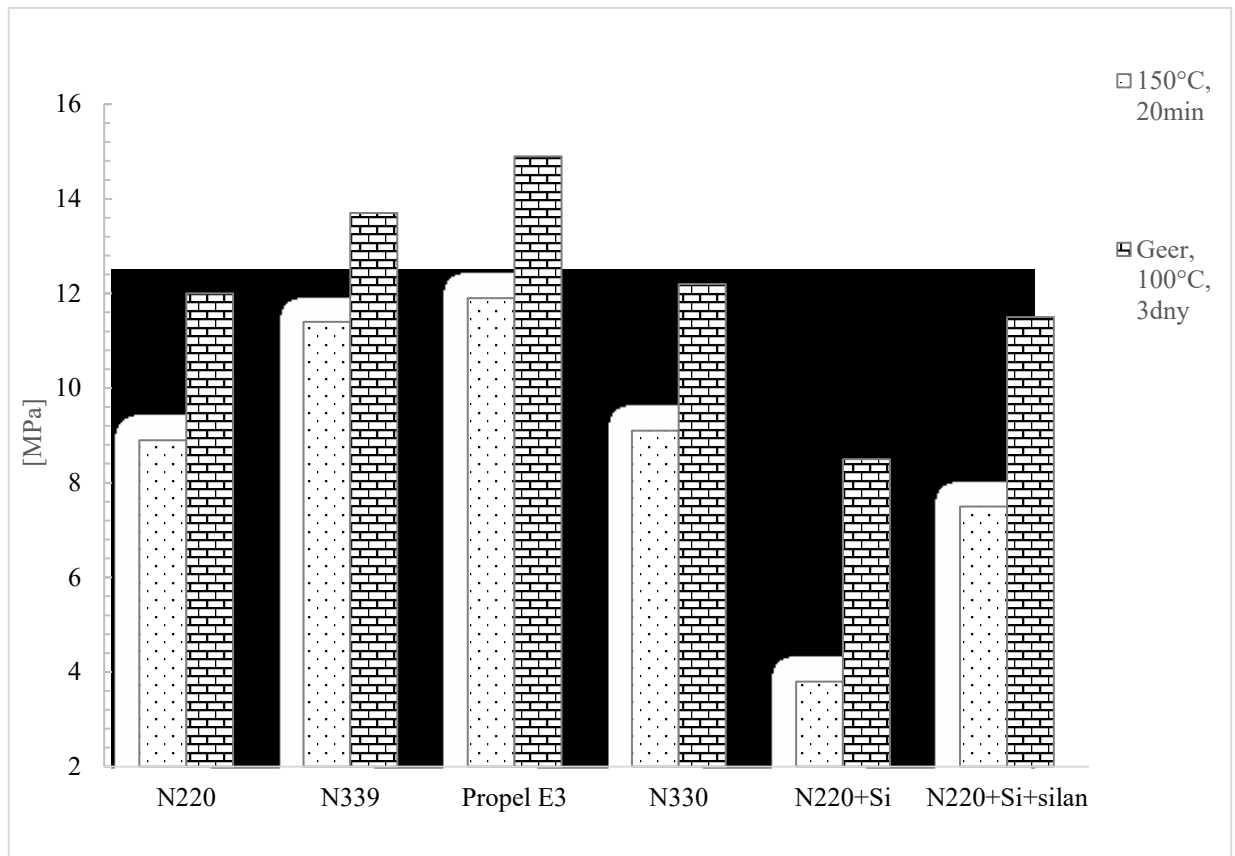
Graf. 5. Výsledky měření elasticity směsí-stárnutí

V Grafu. 6. můžeme sledovat, že nejlepší pevnostní vlastnosti vykazovaly všechny sazové směsi a směs se N 220+Si+silan (všechny okolo 17,5 MPa). Po zestárnutí všech těchto směsí došlo ke snížení pevnostních hodnot o 1-2 MPa, u směsi se sazemi N 339 dokonce bylo zaznamenáno extrémní snížení až o 7 MPa (10,6 MPa). Nejnižší hodnoty pevnosti byly naměřeny u směsi N 220+Si (11,9 MPa). Zde se naopak po zestárnutí hodnoty pevnosti zvýšily (13,7 MPa).



Graf. 6. Výsledky měření pevnosti v tahu směsí-stárnutí

Z výsledků Grafu. 7. vidíme, že nejvyšší hodnoty byly naměřeny u směsí se sazemí Propel E3 a N 339 (kolem 12 MPa), nejnižší byly dosaženy u směsi N 220+Si (3,8 MPa). Z naměřených hodnot je také zřejmé, že po zestárnutí směsí byly u všech vzorků hodnoty modulu vyšší přibližně o 3 MPa u sazových směsí a u směsí se silikou zhruba o 4 MPa.



Graf. 7. Modul 300

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem úprav nebo použitím různých typů plniv na fyzikálně mechanické vlastnosti pryže. V teoretické části jsou postupně obecně popsány kaučuky, kaučukové směsi, jejich složení, plniva (silika, saze, nanomateriály), vulkanizace, vulkanizační přísady a vlivy povrchových úprav směsí na výsledné vlastnosti. V experimentální části jsou prakticky popsány vlivy různých příměsí a jejich úprav na celkové fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátů. Následuje příprava zkušebních tělísek, jejich druhy a metody měření fyzikálně mechanických vlastností i jejich možné změny.

Pro praktickou část byly připraveny vzorky běhounové směsi, do které se jednotlivě přimíchávaly různé druhy sazí, v jednom vzorku byla použita silika a v jednom případě silika modifikovaná silanem (bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-tetrasulfan). Celkem bylo zamícháno šest vzorků směsí, z kterých se postupně vyrobila zkušební tělíska pro dané testy fyzikálně mechanických vlastností. Po zrealizování všech laboratorních testů byly výsledky zaznamenány do tabulek a graficky vyhodnoceny.

Z výsledných hodnot testů na oděr bylo zjištěno, že směs N 220+Si měla prakticky dvojnásobně vyšší oděr než směs N 220+Si+silan. Můžeme říci, že silanizace siliky zde velmi pozitivně přispěla ke snížení oděru. Nízkých hodnot odolnosti proti oděru bylo dosaženo u sazových směsí. Pro běhounové směsi je odolnost proti oděru velmi důležitá vlastnost, zvláště pro pláště používané v kombinovaném provozu a na tvrdých površích.

Při testování DPGI se projevuje nižší hřetí silanizované siliky, což je kromě zvýšení adheze na mokru hlavní technologická výhoda těchto směsí. Silanizace siliky tedy pozitivně ovlivnila výrazné snížení hodnot hřetí oproti nesilanizované silice. Kromě tohoto zjištění vykazovaly nižší hřetí dle předpokladů také směsi se sazami N 330, N 339 a Propel E3. Nízké hřetí směsí je důležité pro vyšší životnost pláštů, které jsou určeny hlavně pro vysokorychlostní využití (např. pneu pro osobní automobily).

Z výsledků měření strukturní pevnosti byly nejvyšší hodnoty naměřeny u směsí se sazami N 220+Si+silan (62,9 kN/m) a následně u směsi se sazami N 220. Hodnoty se od sebe liší o 0,5 kN/m. Nejnižší strukturní pevnost vykazovala směs se sazami N 339, zhruba o jednu třetinu nižší. U strukturní pevnosti se jedná o stanovení houževnatosti nebo vrubové pevnosti pryže. Vyšší strukturní pevnost je vyžadována z důvodu odolnosti směsi proti natržení a dalšímu trhání. Tyto směsi jsou vyžadovány v kombinovaných provozech, na tvrdých a kameňatých terénech.

Z měření tvrdosti směsí vyplynulo, že všechny vzorky vykazovaly vyšší hodnoty až po expozici a zestárnutí. Nejvyšší tvrdost ze všech zkoumaných elementů byla naměřena u směsi Propel E3, po zestárnutí vzorků byla ovšem o něco vyšší hodnota naměřena u směsi N 339. Nejnižší tvrdost byla dle očekávání naměřena u směsi s nesilanizovanou silikou, a to i po zestárnutí, po silanizace hodnota tvrdosti vzrostla asi o 4 ShA. Tvrdší běhounové směsi jsou vyžadovány u pláštů používaných v těžkých kamenitých terénech (např. v čedičových dolech), kde je vysoká pravděpodobnost průrazu pneu. Běhouny, ze směsí s vysokou tvrdostí však vykazují vysoké hřetí.

Při testování vzorků na elasticitu bylo zjištěno, že všechny vzorky měly vyšší hodnoty po exponování a zestárnutí. Nejvyšší hodnoty vykazovala směs se silanizovanou silikou a nejnižší N 220 a N 339. Vysoké hodnoty elasticity jsou vyžadovány u výrobků, které musí být odolné velkým deformacím. Pro běhounové směsi tedy není tato vlastnost nijak důležitá. V pláštích je elasticita důležitá v bočnicové části, kde dochází k nejvyšším deformacím. Hlavně u extrémně zatěžovaných strojů (např. kontejnerové a vysokozdvizné stroje v přístavech a kontejnerových překladištích).

Nejvyšší hodnoty při měření pevnosti byly naměřeny u všech sazových směsí a u směsi se silanizovanou silikou. Po odležení těchto směsí byl naměřeny nižší hodnoty. K největšímu poklesu hodnoty pevnosti bylo změřeno u směsi se sazemi N 339, až o 10 MPa. Nejnižší hodnoty pevnosti byly naměřeny u směsi se silikou bez silanizace, zde byly naopak po zestárnutí hodnoty pevnosti vyšší. Celková pevnost směsí je důležitá z důvodu odolnosti vzniku trhlin. Tyto směsi jsou využívány u pláštů v kombinovaných provozech, na nezpevněných a kamenitých terénech.

Z měření modulu 300 vyplynulo, že nejvyšší hodnoty byly dosaženy u směsí se sazemi Propel E3 a N 339 a nejnižší byly naměřeny u směsi s nesilanizovanou silikou. Po odležení byly u všech vzorků výsledky modulu vyšší, a to jak u sazových směsí, tak i u směsí se silikou. Tato metodika udává disperzi sazů ve směsi a konkrétně se jedná o pevnost materiálu při 300% prodloužení. Tyto vlastnosti jsou vyžadovány u pláštů používaných v náročných podmínkách s extrémně vysokým zatížením strojů (např. vysokozdvizné vozíky v přístavech nebo kontejnerových překladištích).

Tímto experimentem bylo potvrzeno, že plniva a případné modifikace hrají velmi důležitou roli ve složení kaučukové směsi a podstatně ovlivňují výsledné fyzikálně mechanické vlastnosti vulkanizátu.

Bylo dokázáno, že povrchovou úpravou plniv, v našem případě siliky, lze dosáhnout zlepšení vlastností vulkanizátů, např. modul, elasticitu. Silanizace siliky také přispěla k výraznému snížení hřetí oproti neupravené silice. Pro praktické využití v pneumatikářském průmyslu může být takto upravené plnivo použito např. do bočnicových směsí, které jsou vystaveny dynamickému namáhání.

Ze všech výsledků měření se jako nejlepší pro běhoun pneu jeví směs se sazemi Propel E3.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] [Ing. Miroslav Bábek-Kurz gumárenské chemie 2006- výukové texty, svazek 1.]
- [2] [M. Ash, I. Ash: Handbook of Plastics and Rubber Additives, Volumes 1-2 (2nd Edition),2013]
- [3] [Prof. Ing. V.Ducháček, Ing. A. Kuta-Základy gumárenské technologie, 1999]
- [4] [R.W. Magee-Rubber Chemistry and Technology, vol.68, 1995]
- [5] [L.R.G. Treloar: Physics of Rubber Elasticity (3rd Edition), Oxford University Press, 2009]
- [6] [Ing. Josef Kliment – Saze, Zlín 2008, Česká společnost průmyslové chemie]
- [7] [Annual Book of ASTM Standards, Section 9, Rubber, Vol. 09.01.2000]
- [8] [Donnet, Bansal, Wang-Carbon Black, 2nd ed., 1993]
- [9] [Norman, D.T.,Rubber Grade Carbon Blacks, Vanderbilt Rubber Handbook, 13th ed.]
- [10] [A. Limper: Mixing of Rubber Compounds, Hanser Publishers, 2012]
- [11] [L.R.G. Treloar: Physics of Rubber Elasticity (3rd Edition), Oxford University Press, 2009]
- [12] [F. Jursík: Anorganická chemie nekovů. 1. vyd. 2002]
- [13] [Dr. Heinrich Remy-Anorganická chemie 1. díl, 1. vydání 1961]
- [14] [J.G. Sommer: Engineered Rubber Products - Introduction to Design, Manufacture and Testing, Hanser Publishers, 2009]
- [15] [J.S. Dick: Basic Rubber Testing - Selecting Methods for A Rubber Test Program, ASTM International, 2003]
- [16] [N. N. Greenwood, A. Earnshaw-Chemie prvků 1. díl, 1. vydání 1993]
- [17] [G. Wypych: Handbook of Fillers (4th Edition), ChemTec Publishing, 2016]
- [18] [M. Ash, I. Ash: Handbook of Fillers, Extenders, and Diluents (2nd Edition), Synapse Information Resources, Inc., 2007]
- [19] [G. Wypych: Functional Fillers - Chemical Composition, Morphology, Performance, Applications, ChemTec Publishing, 2018]
- [20] [P. Cognard: Handbook of Adhesives and Sealants, Volume 2 - General Knowledge, Application of Adhesives, New Curing Techniques, 2006]

- [21] [A.R. Bunsell-Fibre Reinforcements for Composite Materials, Elsevier, 1994]
- [22] [A.K. Bledzki, J. Gassan, M. Lucka-Int. Polymer Sci. Technol. 27 (8) (2000) T/75]
- [23] [Nanotechnologie a nanomateriály pro dopravu, část 1., zdroj informací youtube EU]
- [24] [Z.Tang, C.Zhang, L.Zhu, B.Guo-Materials and Design, Bohemite nanocomposites modified with tannic acid, 2016]
- [25] [P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N.Ahmad Fauzi, A. Abu Bakar-Applied Clay Science-EPDM/modified halloysite nanocomposites, 2010]
- [26] [A.Saritha, K.Joseph, S.Thomas-Composites: Part A-Chlorobutyl rubber nanocomposites as effective gas and VOC barriers materials, 2012]

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BM	Boehmitové plnivo.
SBR	Styren butadienový kaučuk.
NR	Přírodní kaučuk.
CIIR	Chlorbutyl.
EPDM	Ethylen-propylen dienový kaučuk.
TA	Kyselina taninová.
HNT	Halloysitové trubičky.
M _L	Minimální kroutící moment.
M _H	Maximální kroutící moment.
t ₉₀	Čas dosažení 90 % vulkanizace
t _g	Teplota skelného přechodu
t _t	Teplota tání
např.	Například
kc	Kilocykly
dsk	Poměrová jednotka na dané množství

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Chemická reakce síry a kaučuku [1].....	14
Obr. 2. Vulkanizační křivka [1]	15
Obr. 3. Povrchová struktura sazí [6]	19
Obr. 4. Rozdělení skupin sazí [6]	20
Obr. 5. Závislost vodivosti sazí na míchacím procesu [8].....	20
Obr. 6. Změna odporu v závislosti na plnění a počtu cyklů protažení [8].....	21
Obr. 7. Schéma chování polymerních molekul [9]	22
Obr. 8. Schéma nanomembrány a její funkce [20]	24
Obr. 9. Schéma procesu modifikace a základního mechanismu pro TA [24]	26
Obr. 10. Graf závislosti obsahu plniva na napětí v tahu [24]	27
Obr. 11. Graf závislosti plynopropustnosti na obsahu plniva [24]	27
Obr. 12. Rozestupy mezi vrstvami uvnitř stěn HNT v EPDM [25].....	28
Obr. 13. Schéma přípravy nanokompozitů CIIR [26]	29
Obr. 14. Schéma uspořádání řetězců CIIR [26]	30
Obr. 15. Závislost objemu jílu na plynopropustnosti [26].....	30

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Teploty skelných přechodů kaučuků	11
Tab. 2. Vybrané druhy kaučuků.....	12
Tab. 3. Použitá plniva a jejich vlastnosti	33
Tab. 4. Receptura a časový průběh přípravy směsi	34
Tab. 5. Měření vulkanizačních vlastností při $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=30\text{ min}$	35
Tab. 6. Měření fyzikálně-mechanických vlastností	40
Tab. 7. Měření fyzikálně-mechanických vlastností + stárnutí.....	43

SEZNAM GRAFŮ

Graf. 1. Odolnost proti oděru.....	40
Graf. 2. Hřetí DPGI.....	41
Graf. 3. Strukturní pevnost	42
Graf. 4. Výsledky porovnání tvrdosti směsí-stárnutí.....	43
Graf. 5. Výsledky měření elasticity směsí-stárnutí.....	44
Graf. 6. Výsledky měření pevnosti v tahu směsí-stárnutí.....	45
Graf. 7. Modul 300	46